

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩИХ
УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ**

*Е.Ю. Бобкова¹, М.Б. Шундалов², Д.Н. Меняйлова²,
М.А.Ксенофонтов¹, Л.Е. Островская¹*

*¹НИУ Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
г. Минск, Белоруссия*

*²Белорусский государственный университет,
г. Минск, Белоруссия
lab_dozator@mail.ru*

Методом ИК-спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов (метод DFT) исследованы полиуретановые композиты с борной кислотой. Анализ ИК-спектров (ИКС) композитов, позволил установить, что при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы в области 1775–1625 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям карбониллов $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретановой, амидной, сложной эфирной групп, связанных водородными связями. В области 1510–1550 см⁻¹ изменяется контур сложной полосы, обусловленной колебаниями с участием уретановой группы $\nu(\text{амид II})$ и ароматического кольца. Наблюдаемые в ИКС изменения могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и взаимодействием борной кислоты с образованием межмолекулярных комплексов боратов или бороксинов.

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений, предложены структурные модели (фрагменты I–III), для которых выполнены квантово-химические расчёты. При этом, предварительно рассчитаны ИКС изолированных молекул бороксина и фрагмента полиуретановой цепочки.

Фрагмент I построен соединением участков полимерных цепочек через образование бороксинового кольца (B_3O_3) при участии концевых гидроксильных групп. Фрагмент II – соединением участков полимерных цепочек с образованием бороксидной группы (BO_3). Фрагмент III – соединением

полимерных цепочек через атомы азота уретановой группы и структуру бороксина.

Анализ теоретических колебательных спектров моделей I и II позволил установить, что в случае образования межмолекулярных связей через структуру бороксина (модель I) в спектре наблюдается интенсивная полоса 1415 см^{-1} , относящаяся к колебаниям бороксинового цикла, которая отсутствует при образовании межмолекулярных связей через бороксидную группу (модель II). При этом в обоих случаях наблюдается смещение $\Delta\nu = 60\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область спектра полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, ответственной за колебания карбонила полиэфирной группы, расположенной возле атома бора, по отношению к $\nu(\text{C}=\text{O})$ валентного колебания карбонила уретановой группы. При оптимизации геометрии модели III образование комплекса не происходило вследствие стерических затруднений.

В экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо 1650 см^{-1} только у полосы 1700 см^{-1} , ответственной за $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонила уретановой группы и отсутствуют существенные изменения в области $1350\text{--}1410\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний бороксинового кольца. Исходя из этого, при формировании уретанового композита с борной кислотой наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием бороксидной группы BO_3 . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты. При этом спектроскопические, термографические и квантово-химические исследования борсодержащих композитов на основе алкилрезорцинов [1] показали, что образование связей в полимере осуществляется через бороксиновое кольцо. Различия в способе связывания, на наш взгляд, обусловлены в два раза более высоким содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцина.

1. Бобкова Е.Ю., Васильева В.С. и др. Молекулярная структура бороксин-содержащих фенольных полимеров // Свиридовские чтения, 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию. Минск. 2018., С. 102–104.