

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УФ СПЕКТРОВ ФТОРИРОВАННЫХ УРЕТАНОВ

Представлены результаты TDDFT-расчётов характеристик возбуждённых синглетных состояний фторированных молекул уретанов, содержащих от одного до шести атомов фтора. Проанализировано влияние количества и расположения атомов фтора в структуре уретана на формирование его спектра поглощения в УФ области.

Ячеистое строение пенополиуретанов — газонаполненных гетероцепных полимеров, содержащих как гидрофобные, так и гидрофильные функциональные структурные элементы, — позволяет создавать на их основе эффективные сорбирующие фильтры. Мембраноподобная структура стенок ячеек-пор обеспечивает доступ сорбирующего вещества внутрь сорбента, что определяет его высокую поглощающую и удерживающую способности [1, 2].

Несмотря на высокие эксплуатационные показатели сорбентов на основе пенополиуретанов, существуют дополнительные возможности для расширения области их применения. Химическое модифицирование поверхности твёрдых тел является распространённым приёмом направленного изменения их свойств [3]. Модифицированные сорбенты обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными аналогами, что обусловлено сочетанием свойств соединений-модификаторов и характеристик поверхности твёрдой матрицы. Одним из эффективных способов поверхностного модифицирования полимеров является метод прямого фторирования, которое позволяет улучшить некоторые эксплуатационные характеристики полимерных материалов, в том числе и сорбирующие свойства [4]. При этом определение химического состава и строения модифицированного полимера зачастую оказывается неоднозначным.

Ранее [5] на основе квантово-химического TDDFT (time-dependent DFT) моделирования электронной структуры изоцианатов и карбаматов, нами были проанализированы изменения их электронных спектров поглощения, обусловленных различным количеством функциональных групп в структуре уретановой цепочки. Было показано, что положение полос поглощения в электронном спектре определяется, главным образом, количеством структурных элементов (фенильных и уретановых групп), входящих в состав карбамата.

Здесь приводятся результаты квантово-химических TDDFT-расчётов характеристик возбуждённых электронных состояний двух представителей уретанов — метилфенил карбамата (МФК) и 4,4'-дифенилметан-бис(метил) карбамата (ДФМК), некоторые атомы водорода которых замещены атомами фтора. Указанные уретаны включают в свой состав функциональные группы, присущие типичному полиуретану (уретановую, фенильную, метильную и метиленовую) и служат моделями строения фрагментов полимера. Поскольку атомный радиус фтора значительно превышает атомный радиус водорода, фторирование органических молекул может приводить к существенным изменениям в их пространственном строении. В связи с тем, что электронные спектры поглощения демонстрируют определённую чувствительность к изменениям строения молекулярных систем, структура таких спектров содержит важную информацию о количестве и расположении атомов фтора в молекулярной структуре.

Расчёты спектральных характеристик рассматриваемых соединений выполнялись при помощи прикладной квантово-химической программы GAMESS. Все вычисления выполнялись в стандартном базисе *cc-pVDZ* на основе методов TDDFT при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP.

Для фтор-замещённой молекулы МФК (рис. 1, *a*) найдены равновесные конфигурации при замещении одного атома водорода NH-группы (1-замещение), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы (2-, 3-, 4-, 5- и 6-замещение) и CH<sub>3</sub>-группы (7-замещение), двух (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3- и 2,6-замещение), трёх (1,2,6- и 7,8,9-замещение), четырёх (2,3,5,6-замещение) и шести атомов водорода (1,2,3,4,5,6-замещение). Принадлежность предполагаемых устойчивых конфигураций замещённых молекул МФК стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии проверялась расчётом гессиа-

на. Для ДМФК осуществлялось фтор-замещение трёх атомов водорода в положениях 1, 2 и 6 только для одной из частей молекулы (рис. 1, б). Для каждой из конфигураций фтор-замещённой молекулы МФК рассчитаны энергетические характеристики (энергии состояний и соответствующие силы осцилляторов) 20 возбуждённых синглетных электронных состояний, для ДМФК — 30.

При замещении только одного атома водорода фтором (рис. 1, в, спектры 2 и 3) структура УФ спектра поглощения МФК в целом сохраняется. Наиболее длинноволновая полоса слабой интенсивности при моно-замещении испытывает, как правило, весьма слабый (в пределах 1–1.5 нм) гипсохромный сдвиг относительно положения в спектре МФК (248 нм). Исключениями являются 4- и 6-замещённые МФК, в спектрах которых упомянутая полоса сдвигается в длинноволновую область на 10 и 4 нм соответственно. В случае 4-замещённого МФК bathochromный сдвиг обусловлен заметным перераспределением электронной плотности кольца в результате пара-замещения, для 6-замещённого — изменением структуры молекулы. Стерическое отталкивание атомов фтора и кислорода карбонильной группы приводит к выходу уретановой группы из плоскости кольца примерно на 60°. Для моно-замещённого МФК такое изменение структуры может иметь искусственный характер, т. к. 2- и 6-замещённые МФК являются изомерами вращения относительно связи CN. Поскольку энергия 2-замещённого на 37 кДж/моль ниже, чем 6-замещённого, последний является неустойчивым изомером.

Полоса около 227 нм в спектре МФК в случае моно-фторированного МФК также сохраняет своё положение и относительную интенсивность, за исключением очевидного случая 1-замещения, где (спектр 2) у полосы 230 нм наблюдается длинноволновой спутник 234 нм. Фтор-замещение в других положениях (3-, 5- и 7-) приводит к менее существенным изменениям в спектрах. Поскольку 3- и 5-замещённые МФК являются изомерами вращения, их спектры практически идентичны.

В УФ спектрах ди-замещённых вариантов структуры МФК (спектры 4 и 5) также наблюдаются отмеченные выше закономерности. Для 1,2- и 1,6-замещённых (которые являются изомерами вращения), а также 2,6-замещённого МФК стерическое отталкивание между двумя атомами фтора (в первом случае) или фтора и кислорода (во втором и третьем) обуславливает поворот уретановой группы относительно плоскости кольца на 57°, 15° и 27° соответственно.

Изменение структуры молекулы при 1,2- и 1,6-замещении приводит к существенной перестройке УФ спектра (см. спектры 1, 4 и 5): полоса 227 нм в спектре МФК испытывает значительный bathochromный сдвиг (на 30 и 26 нм соответственно), в результате чего оказывается наиболее длинноволновой. Для 2,6-замещённого указанная полоса также смещается (на 3 нм) в длинноволновую область. Структура спектров при ди-замещении в других положениях в целом коррелирует с соответствующими данными для моно-замещённых моделей.

Модельные спектры 1,2,6-замещённого и 1,2,3,4,5,6-замещённого МФК подтверждают указанные выше тенденции, поскольку в первом случае уретановая группа поворачивается на 63° относительно плоскости кольца, а во втором — на 73°. В этом отношении наиболее характерным является спектр 1,2,3,4,5,6-замещённого МФК: полосы 227 и 248 нм в спектре МФК смещаются в длинноволновую область на 26 и 14 нм соответственно, в области 230–200 нм, как и в случае 1,2-замещённого МФК появляются новые слабые полосы поглощения.

Фторирование метильной группы (7,8,9-замещение) не оказывает практически ни какого влияния на структуру УФ спектра. При 2,3,5,6-замещении структура молекулы (уретановая группа поворачивается на 21°) и спектра практически идентичны случаю 2,6-замещения.

Фторирование одного из фрагментов ДМФК в положениях 1, 2 и 6 (рис. 1, б) также служит подтверждением отмеченных закономерностей: поворот уретановой группы на угол 64° сопровождается характерной перестройкой УФ спектра поглощения (спектры 6 и 7).

Итак, установлено, что замещение ближайших к уретановой группе атомов водорода кольца приводит к стерическому напряжению в структуре уретана и повороту уретановой группы на значительный угол. При дополнительном фторировании NH-группы поворот уретановой группы может достигать 60° и более. Такое изменение структуры уретана сопровождается характерными существенными bathochromными сдвигами длинноволновых полос поглощения. Влияние фторирования в мета-положениях кольца и метильной группы на формирование структуры электронного спектра представляется менее значительным.

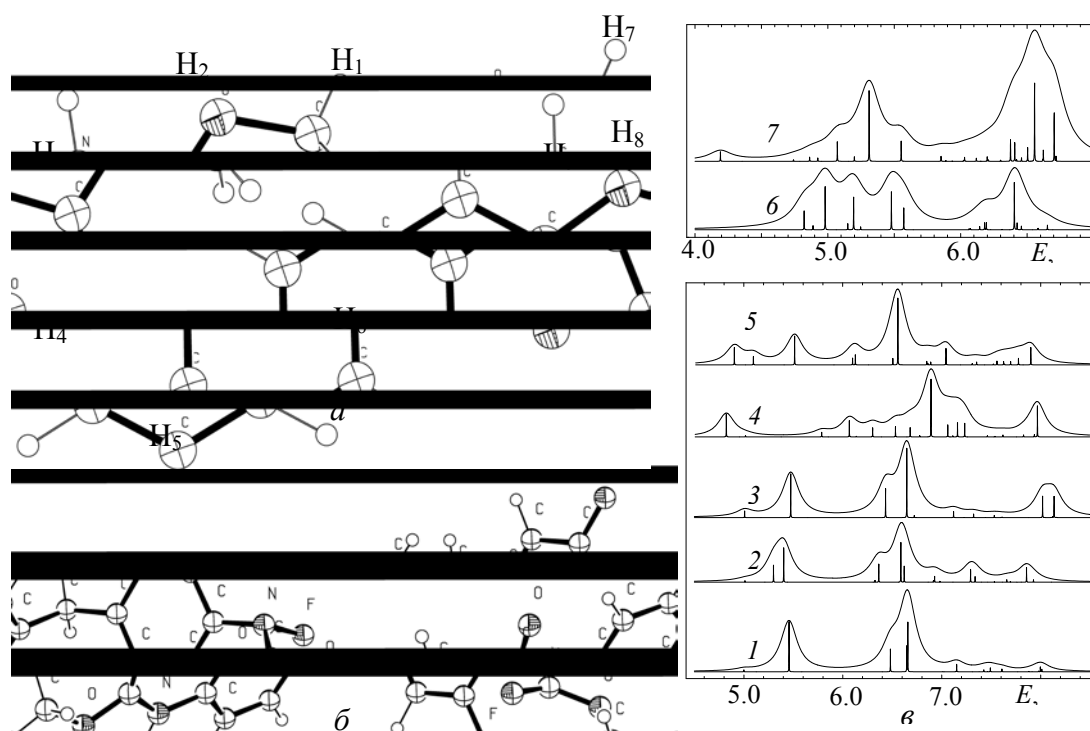


Рисунок 1 – Равновесные конфигурации МФК (а) с нумерацией атомов водорода, 1,2,6-фтор-замещённого ДМФК (б) и модельные электронные спектры поглощения (в) МФК (1), 1- (2), 2- (3), 1,2- (4), 1,6-фтор-замещённого МФК (5), ДМФК (6) и 1,2,6-фтор-замещённого ДМФК (7)

#### Список литературы

1. Дмитриенко, С. Г. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри. – М.: Красанд, 2009.
2. Elias, H.-G. *Macromolecules*. Vol. 4. Applications of Polymers / H.-G. Elias. – Wiley-VCH, 2009.
3. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003.
4. Харитонов, А. П. Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов, Б. А. Логинов // Рос. хим. журн. – 2008. – Т.52, № 3. – С. 106 – 111.
5. Ксенофонтов, М. А. Квантово-химическое моделирование УФ спектров структурных фрагментов полиуретанов / М. А. Ксенофонтов, Д. С. Умрейко, М. Б. Шундалов. // Журнал прикл. спектр. – 2012. – Т.79, № 3. – С. 362 – 365.

Results of TDDFT calculations of characteristics are presented for excited singlet states of fluorinated urethanes containing one to six fluorine atoms. The influence of a number and location fluorine atoms in urethane structure on the formation of its absorption UV spectrum has been analyzed.

*Бобкова Е.Ю.*, с.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь.

*Ксенофонтов М.А.*, зав. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, д.ф.-м.н., доцент, Минск, Беларусь, e-mail: [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).

*Островская Л.Е.*, в.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.х.н., Минск, Беларусь.

*Понарядов В.В.*, доцент кафедры физики твёрдого тела БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь.

*Умрейко Д.С.*, г.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, д.ф.-м.н., профессор, Минск, Беларусь, e-mail: [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).

*Шундалов М.Б.*, доцент кафедры физической оптики БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь, e-mail: [shundalov@bsu.by](mailto:shundalov@bsu.by).