На правах рукописи

СУЧКОВА ГАЛИНА ГРИГОРЬЕВНА Сучкова

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ЭФФЕКТЫ КООПЕРАТИВНОСТИ В УРЕТАНАХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ И ИК - СПЕКТРОСКОПИИ.

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

16 ДЕК 2010

Казань – 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Казанский государственны архитектурно-строительный университет"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Маклаков Лев Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ремизов Александр Борисович

доктор химических наук
Кацюба Сергей Александрович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики
(г. Черноголовка)

Защита диссертации состоится " 21" декабря 2010 г. в 14 часов на заседани диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном техн логическом университете (г. Казань, ул. К. Маркса, 68, КГТУ, зал заседани Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского гос дарственного технологического университета.

Автореферат разослан "19" ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета А.Я. Третьякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Методы молекулярной спектроскопии, давно и успешно применяются при исследовании уретановых соединений и полиуретанов. Полимерные композиции на основе различных по структуре полиуретанов находят широкое применение в различных отраслях промышленности. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по колебательным спектрам полиуретанов и модельных уретанов, входящих в состав полимерной цепи. Физико-химические свойства полиуретанов определяются как составом цепи, так и конформацией составляющих фрагментов и системой водородных связей, которая практически всегда в них присутствует. До сих пор нет полного анализа колебательного спектра уретановой группы, ее структурных и конформационных особенностей, а также специфики межмолекулярного водородного связывания. Для восполнения некоторых пробелов могут быть использованы современные квантово-химические методы. Практически нет теоретического анализа уретановых комплексов, образованных водородными связями. В полимерных соединениях образуется сложная система Н-связей, которая может привести к образованию кооперативных водородных связей разных по длине размеров. Вопросы проявления кооперативности в уретановых соединениях до настоящего времени не изучены. При использовании ИК-спектроскопии в качестве аналитического метода исследования уретанов особую важность имеет достоверное отнесение полос поглощения в колебательных спектрах. Большинство работ, посвященных уретанам, достаточно единообразно описывают отнесение хорошо известных высокочастотных «амидных» характеристических частот, тогда как поведение полос в области ниже 1500 $см^{-1}$ и особенно в далеком ИК диапазоне спектра практически не изучалась. Перечисленные проблемы рассматриваются в данной работе, что и определяет ее ***актуальность.***

Целью настоящей работы является установление закономерностей поведения характеристических частот уретановой группы, обусловленных изменением молекулярной структуры, конформационного состояния и влиянием межмолекулярной водородной связи, с использованием квантово-химического метода функционала плотности.

Выбор в качестве ***объектов исследования*** уретановых соединений определяется их практической важностью и недостаточной изученностью современными квантово-химическими методами спектральных и структурных особенностей при водородном связывании и конформационных изменениях.

Конкретные задачи включают в себя:

1. Установление оптимальных методов расчета частот и форм характеристических колебаний уретановой группы на основе обработки результатов расчетов и эксперимента.

2. Проведение квантово-химических расчетов структуры и колебательных частот ряда модельных уретанов, определение спектральных особенностей,

обусловленных ближайшим окружением уретановой группы и ее конформационным состоянием.

3. Детальная интерпретация колебательных частот ряда уретанов в дальней ИК-области, обоснованная анализом рассчитанных и экспериментальных колебательных спектров и РПЭ соответствующих колебаний.

4. Установление характера изменения структуры, частот и форм колебаний уретановых групп при образовании межмолекулярных водородных связей.

5. Рассмотрение спектральных особенностей при проявлении кооперативного эффекта водородного связывания в уретанах с использованием квантово-химических расчетов.

Научная новизна заключается в том, что впервые установлено проявление кооперативного эффекта водородной связи при образовании ассоциатов в уретанах на основании данных, полученных при расчете структурных и спектральных характеристик методом гибридного функционала плотности B3LYP. Проведено теоретическое исследование структуры и колебательных спектров ряда уретанов в средней и дальней ИК-областях (3400-50 $см^{-1}$). Установлены корреляции геометрических параметров ассоциированной цепочки, средней энергии водородной связи и смещения характеристических частот. Предложена интерпретация характеристических колебаний в этом диапазоне для изолированных молекул и связанных водородной связью ассоциатов на основе результатов расчетов (анализа смещения декартовых координат атомов, распределения потенциальной энергии) и экспериментальных данных. Особое внимание было уделено спектральному проявлению межмолекулярного водородного связывания и конформационных особенностей уретановых групп, а также низкочастотным областям колебательного спектра.

Практическая значимость работы определяется совокупностью результатов по определению молекулярной структуры и интерпретации характеристических колебаний исследованных уретановых соединений, полученных на основе квантово-химических расчетов методом функционала плотности, что составляет основу для исследования строения и спектральных свойств соединений более сложной структуры. Данные по геометрической структуре водородосвязанных уретановых димеров, анализ межмолекулярных кооперативных взаимодействий и их спектральных проявлений могут быть полезны при изучении энергии водородных связей и степени мультиплетности образующихся цепей ассоциатов. Полученные результаты могут быть использованы в аналитических целях в лабораториях, занимающихся синтезом уретановых соединений, а также на предприятиях, выпускающих полиуретаны, с целью контроля их состава.

Достоверность представленных результатов подтверждается удовлетворительным совпадением расчетных значений геометрических параметров и колебательных частот с экспериментальными данными полученными автором; сопоставлением с известными на настоящий момент данными по экспериментальным и теоретическим исследованиям других авторов.

На защиту выносятся:

1. Анализ структурных особенностей, увеличения энергии водородной связи и смещения колебательных частот при проявлении эффекта кооперативности межмолекулярной водородной связи в ассоциатах уретанов.
2. Результаты квантово-химического изучения методом функционала плотности структуры, конформационных особенностей и колебательных спектров изолированных молекул и димеров уретанов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на XIV, XV и XVII Всероссийских конференциях "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2007 г., 2008 г., 2010 г.), республиканской научной конференции КазГАСУ (Казань, 2008 г., 2009 г., 2010 г.).

Личный вклад соискателя. Все расчеты и ряд экспериментальных исследований выполнены лично соискателем. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано три статьи, из них две в журналах, рекомендуемых ВАК, и тезисы шести докладов на Всероссийских и Республиканских конференциях.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 40 таблиц. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 187 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приводится обзор работ, посвящённых современным методам экспериментальной колебательной спектроскопии, методам квантово-химических расчетов молекул и молекулярных систем, экспериментальному и квантово-химическому изучению амидных и уретановых соединений. Обсуждаются публикации, посвященные изучению межмолекулярных водородных связей и эффектов кооперативности в молекулярных ассоциатах. ***Во второй и третьей главах*** представлены основные результаты расчетов, их анализ и сравнение с экспериментальными данными.

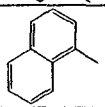
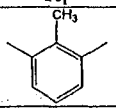
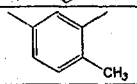
Автор выражает глубокую благодарность своему руководителю Маклакову Л.И. за научные консультации и полезные советы при обсуждении полученных результатов, а также Фуреру В.Л. за помощь при освоении квантово-химических методов расчета.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основой использования колебательной спектроскопии в аналитических целях является изучение структуры молекул и интерпретации характеристических полос данного класса соединений. Так, весьма детально были изучены углеводороды, ароматические соединения и ряд других. Особенно тщательно исследованы геометрия и колебания амидной группы в амидных соединениях. Уретаны и, особенно, полиуретаны широко изучались методами инфракрасной

спектроскопии. Однако большинство исследований основывались на изучении поведения трех характеристических высокочастотных полос, связанных с колебаниями NH, C=O и C-N групп, что связано с их чувствительностью к образованию межмолекулярной водородной связи. Детальных экспериментальных и теоретических исследований структуры и других частот уретановой группы практически не проводилось, хотя это и необходимо для полноценных спектральных исследований. В данной работе проведен анализ структуры ряда уретанов (табл. 1) и их ИК-спектров, с применением квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT).

Таблица 1. Объекты исследования.

R1–HNCOO–R2			
R_1	R_2	(шифр)	название
$-CH_3$	$-CH_3$	ММК	метил-N-метилкарбамат
	$-C_2H_5$	ЭФУ	этил-N-фенилуретан
	$-CH_3$	МНУ	метил-N-нафтилуретан
	$-C_2H_5$	ЭНУ	этил-N-нафтилуретан
R–HNCOO–R_1–OOCNH–R			
R_1	R		
	$-CH_3$	2,6 ТДУ	2,6-толуилендиметилуретан
	$-CH_3$	2,4 ТДУ	2,4-толуилендиметилуретан

Методы оптимизации геометрии молекул, расчета частот и экспериментальные методики исследования.

Проведенное нами изучение возможностей квантово-химических методов расчета и анализ литературных данных показали, что оптимальным, с точки зрения точности оценки геометрических и спектральных параметров при минимальных затратах времени расчета, является использование гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисными наборами 6-31G(d), 6-31+G(d). Именно эти базисы использовались при проведении квантово-химических расчетов структуры и колебательных частот серии уретанов с помощью программного пакета GAUSSIAN.

ИК спектры исследуемых уретанов регистрировали на Фурье-спектрометре Тензор 27, (Bruker) в среднем ИК диапазоне (4000-400 $см^{-1}$), с разрешением 4 $см^{-1}$. Образцы для регистрации ИК спектров исследуемых уретанов готовили в виде растворов в четыреххлористом углероде с различными концентрациями от 0,01 до 1 моль/л, а также использовали приставку НПВО для получения спектров ароматических уретанов в кристаллическом состоянии.

Оптимизированная геометрия изолированных молекул.

Результаты оптимизации методом B3LYP (табл. 2) с базисами 6-31G(d) и 6-31+G(d), дают близкие, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками значения длин связей и валентных углов. Следует отметить, что в ранних исследованиях уретановая группы постулировалась как плоская. Однако оптимизация геометрии показала, что даже для изолированной молекулы ММК наблюдается небольшой выход связи NH из плоскости уретановой группы. Тем не менее, при оптимизации геометрии изолированной молекулы ароматического уретана ЭФУ фенильное кольцо и уретановый фрагмент HNCOO лежат в одной плоскости, при этом уретановая группа тоже плоская. Несколько иначе обстоит дело в нафтилуретанах. В результате оптимизации изолированных молекул нафтилуретанов МНУ и ЭНУ получены два положения уретановой группы относительно плоскости нафталинового кольца (связи N–C(Ar)) (рис.1). Цис-конформер отличается от транс-конформера не только взаимной ориентацией двух относительно плоских блоков (уретанового скелета и нафталинового кольца), но и углом выхода связи NH из плоскости уретанового фрагмента (табл.2). В транс-конформации изолированные молекулы нафтилуретанов практически плоские. Цис-конформация более близка к геометрии молекул в кристаллическом состоянии. Полная энергия рассчитанного транс-конформера на 3-4 ккал/моль меньше, следовательно транс-конформация для изолированной молекулы нафтилуретана более предпочтительна. По данным расчета B3LYP 6-31G(d) цис-конформера этих уретанов уретановая группа располагается под углом около 65° к плоскости нафталинового кольца, угол выхода связи NH из плоскости уретанового фрагмента составляет 14°.

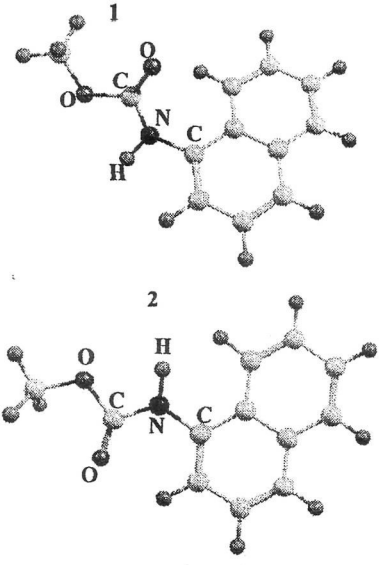


Рис.1. Конформеры метил-N-нафтилуретана :
1– цис-конформация,
2 – транс-конформация.

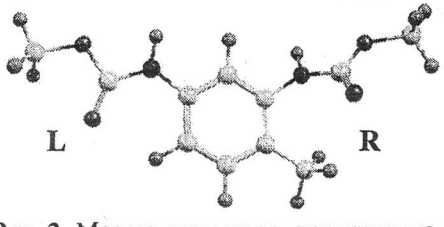


Рис. 2. Модель диуретана, полученного на основе 2,4 толуилендиизоцианата.

Молекула диуретана 2,4 ТДУ имеет несимметричную форму, поэтому для удобства рассмотрения геометрии и связей уретановые группы были обозначены как левая (L) и правая (R), (рис.2). Уретановая группа (R), располо-

женная вблизи метильной группы бензольного кольца, повернута относительно него на 65 градусов и не является плоской. В то же время плоскость другой уретановой группы (L) практически совпадает с плоскостью ароматического кольца. Оптимизация геометрии изолированной молекулы диуретана 2,6 ТДУ показала, что она в целом неплоская. Ароматическое кольцо и скелеты обоих уретановых групп, которые сами по себе плоские, расположены под углом 14 градусов к плоскости кольца (табл.2). Молекула практически симметрична и имеет плоскость симметрии, проходящую через кольцо.

Таблица 2. Геометрические параметры уретанового скелета изолированных молекул ряда уретанов(см. табл.1), оптимизированные методом B3LYP с базисами 6-31G(d) и 6-31+G(d)

Базис 6-31G(d)	ММК	ЭФУ	ЭНУ	МНУ		2,4 ТДУ	2,6 ТДУ
C=O	1,218	1,217	1,216(1,214)	1,216(1,213)		1,215	1,215
NH	1,009	1,011	1,009(1,012)	1,009(1,012)		1,011	1,008
C-O	1,364	1,362	1,361	1,363		1,362	1,363
CN	1,362	1,372	1,374(1,379)	1,373(1,378)		1,372	1,373
C=O-C	114,5	115,8	116,9	114,7		114,5	114,6
H-N-C-O	3	0	2 (12,5)	2 (12,5)	R	12	1
					L	0	
C-C(Ar)-N-C		0	-169 (66)	-171(66)	R	63	-14
					L	0	14
Базис 6-31+G(d)	ММК	ЭФУ	ЭНУ	МНУ		2,4 ТДУ	2,6 ТДУ
C=O	1,221	1,219	1,218	1,218(1,216)	R/L	1,217/1,218	1,217
NH	1,011	1,012	1,009	1,009(1,012)		1,012	1,010
C-O	1,364	1,362	1,362	1,363		1,363	1,364
CN	1,361	1,371	1,373	1,371(1,373)	R/L	1,371/1,370	1,372
C=O-C	115,2	116,5	115,8	115,3	R/L	115,2/115,3	115,2
H-N-C-O	7	0	1	1(11)	R	10	1
					L	0	1
C-C(Ar)-N-C		0	-168(71)	-173(71)	R	65	-18
					L	0	18

Примечание: длины связей в Å, величины углов в градусах, в скобках даны параметры для цис-конформеров нафтилуретанов; Ar - ароматическое кольцо; L и R обозначения уретановых групп в диуретане(рис.2).

Характеристические колебания уретановой группы

Следует отметить, что ввиду близкого строения амидной и уретановой групп, характеристические частоты последней принято рассматривать в «амидной» терминологии. Перенос таких названий, как Амид A, I, II и III из амидов в уретаны вполне оправдан, поскольку в этих колебаниях основные вклады вносят связи, общие для обоих типов соединений (NH, C=O C-N). В области частот

ниже 1300 $см^{-1}$ следует ожидать существенных отличий между спектрами амидной и уретановой групп. Это, прежде всего, связано с наличием в уретановой группе простой эфирной связи, у которой в области 1200 $см^{-1}$ лежат частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний. Колебательные частоты, рассчитанные методом функционала плотности, оказываются завышенными в высокочастотной части спектра, поэтому в этой области необходимо масштабировать рассчитанные частоты для лучшего согласия с экспериментом. Приведенные в таблице 3 величины расхождений между рассчитанным и экспериментальным значениями частот Δ_1 и расхождения между масштабированным и экспериментальным значениями Δ_2 показывают особенности расчетов частот методом B3LYP на уровне двух базисов 6-31G(d) и 6-31+G(d). Результаты расчетов колебаний изолированных молекул ЭФУ, МНУ и ЭНУ сравнивались с экспериментальными спектрами разбавленных растворов. Для диуретанов 2,4- и 2,6-ТДУ сравнение проводилось с экспериментальными спектрами кристаллов и поэтому расхождение значений частот не оценивалось.

Таблица 3. Сравнение частот ($см^{-1}$) амидных полос рассчитанных методом *B3LYP/6-31G(d) и 6-31+G(d) с экспериментальными данными.*

		ММК	ЭФУ	МНУ		ЭНУ	
Амид А	экспер.→	**3474**	**3448**	**3464**		**3464**	
				транс-	цис-	транс-	цис-
B3LYP/6-31G(d)	Δ_1	168	169	185	140	185	140
масшт. 0.95	Δ_2	-14	-12	3	-40	3	-40
B3LYP/6-31+G(d)	Δ_1	159	163	183	139	179	139
масшт. 0.95	Δ_2	-23	-18	1	-41	-3	-41
Амид I	экспер.→	**1737**	**1744**	**1752**		**1748**	
B3LYP/6-31G(d)	Δ_1	92	74	75	85	74	85
масшт. 0.96	Δ_2	19	1	2	12	1	12
B3LYP/6-31+G(d)	Δ_1	55	48	46	51	47	50
масшт. 0.962	Δ_2	-13	-20	-22	-18	-21	-18
Амид II	экспер.→	**1520**	**1520**	**1534**		**1538**	
B3LYP/6-31G(d)	Δ_1	73	61	59	10	53	-2
масшт. 0.96	Δ_2	9	-2	-5	-52	-11	-63
B3LYP/6-31+G(d)	Δ_1	57	56	54	2	47	-10
масшт. 0.962	Δ_2	-3	-4	-6	-56	-13	-68
Амид III	экспер.→	**1250**	**1204**	**1206**		**1206**	
B3LYP/6-31G(d)	Δ_1	20	40	42	49	35	31
масшт. 0.96	Δ_2	-31	-10	-8	-1	-15	-18
B3LYP/6-31+G(d)	Δ_1	57	56	35	44	28	29
масшт. 0.962	Δ_2	-3	-4	-12	-4	-19	-18

$\Delta_1 = \nu_{\text{рассчит.}} - \nu_{\text{эксперимент.}}$; $\Delta_2 = \nu_{\text{масштаб.}} - \nu_{\text{эксперимент.}}$

Расчет частоты валентного колебания ν(NH) **Амид А** (3470 $см^{-1}$) требует корректировки специально подобранным масштабирующим множителем, так как даже увеличение базиса не дает лучшего согласия с экспериментом (табл.3). Для ароматических уретанов рассчитанных методом B3LYP используется масштабирующий коэффициент 0.95, дающий хорошее согласие с экспериментом.

Полоса **Амид I** (1720 $см^{-1}$) является характеристической полосой в спектрах амидов и уретанов, благодаря своему стабильному положению и высокой интенсивности. В целом это локализованное колебание в пределах уретановой группы, в которое вносят основной вклад валентные колебания ν(C=O) и ν(NH), практически не зависящее от заместителей на ее концах. Положение максимума рассчитанных частот для всех исследованных уретанов (табл.1) отличается на 5-10 $см^{-1}$.

Амид II (область 1500 $см^{-1}$) - колебание, в которое вносят вклад плоские деформации углов уретановой группы. Исследуя смещения декартовых координат атомов можно отметить, что это колебание редко бывает изолированным. Отнесение полосы Амид II проводилось по максимальному вкладу деформационных колебаний δ(NH). В рассчитанных спектрах уретанов положение полосы Амид II весьма чувствительно к окружению и к конформации уретановой группы в уретанах (рис.3). В рассчитанных спектрах ММК и плоских трансконформеров нафтилуретанов колебание с максимальным вкладом δ(NH) имеет частоту ~ 1530 $см^{-1}$. В ЭФУ рассчитанное значение частоты ~ 1520 $см^{-1}$. Такую же частоту имеют колебания δ(NH) в плоской части (L) (рис.2) диуретана 2,4 ТДУ, в неплоской части (R) они рассчитываются с частотой ~ 1480 $см^{-1}$. В цис-

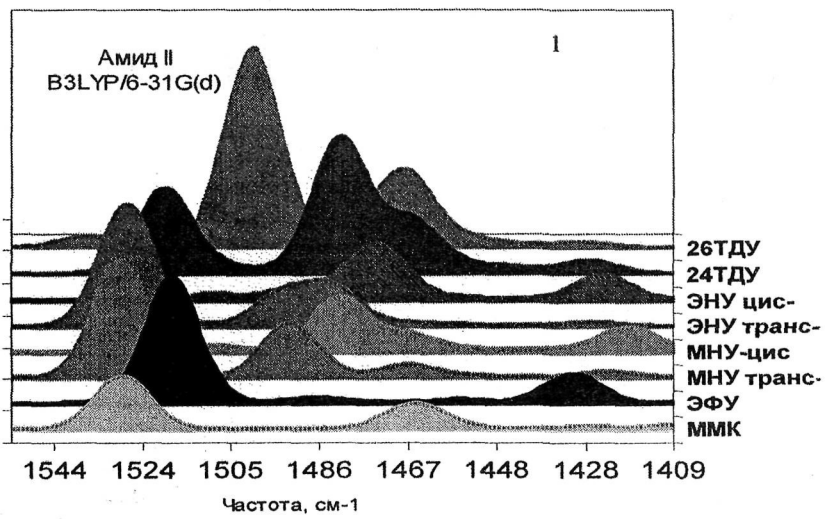


Рис.3. Рассчитанные спектры уретанов в области полосы Амид II.

конформерах нафтилуретанов высокочастотная полоса ~1510 $см^{-1}$ имеет очень малую интенсивность, а характерное по форме колебание высокой интенсивности рассчитывается на частоте 1425 $см^{-1}$ и 1419 $см^{-1}$ для ЭНУ и МНУ соответственно. В симметричном диуретане 2,6 ТДУ полосе Амид II соответствует колебание с частотой 1500 $см^{-1}$.

Полоса **Амид III** связана с колебаниями уретановой группы и имеет высокую интенсивность и довольно стабильное положение в рассчитанных спектрах серии уретанов. Полоса Амид III является сложным колебанием, в которое кроме колебания валентной связи CN и плоских деформаций валентных углов уретановой группы вносят вклад такие колебания, как νCO, νNC(Ar) и др. В рассчитанных спектрах серии уретанов Амид III имеет высокую интенсивность и довольно стабильное положение ~1215-1205 $см^{-1}$.

В области **800-400 $см^{-1}$** находятся как плоские, так и неплоские колебания уретановой группы. Эта область колебаний трудна для интерпретации, из-за сложной формы колебаний, поэтому рассмотрим подробнее некоторые характеристические для этой области полосы колебаний уретановой группы.

К **Амид IV** обычно относят плоскостные деформации уретановой группы (углов C-O-C и C-N-C), лежащие в области 700-500 $см^{-1}$. У ММК это две полосы, обусловленные плоскими деформациями углов C-O-C и C-N-C 505 и 694 $см^{-1}$ в фазе и в противофазе соответственно. Рассчитанная интенсивность этих полос у ММК очень мала. Для других изученных уретанов в этой области рассчитанные колебания, отнесенные к Амид IV представляют собой смешанные колебания углов C-O-C и C-N-C и колебаний радикалов на концах уретановой группы (CH_3, C_2H_5, фенильного и нафталенового колец), и имеют очень малую интенсивность, поэтому характеристическими не являются.

Полоса **Амид V** по результатам анализа смещения декартовых координат атомов является ярко выраженным неплоским колебанием NH, что подтверждается расчетом РПЭ. В области 700-400 $см^{-1}$ эта полоса является наиболее конформационно чувствительной. Различные заместители на концах уретановой группы приводят к большому разбросу значений частот этого колебания для разных уретанов (табл.4). Кроме того, уже при повороте уретановой группы на угол ~60°, относительно плоскости кольца, результаты расчетов с базисом 6-31+G(d) дают более низкое значение частоты γNH, чем с простым базисом 6-31G(d).

Таблица 4. Рассчитанные частоты в $см^{-1}$ и интенсивности (в квад. скобках) в km/mol колебаний γNH Амид V

	эксп.	6-31G(d)	6-31+G(d)
ММК	465	462[115]	459[99]
ЭФУ	530	557[90]	569[74]
МНУ-транс	504	509[75]	510[60]
МНУ-цис		528[84]	476[52]
ЭНУ-транс	504	511[73]	513[58]
ЭНУ-цис		529[84]	477[44]
24ТДУ		504[91]	537[77]
		542[98]	482[68]
26 ТДУ		540[173]	538[147]

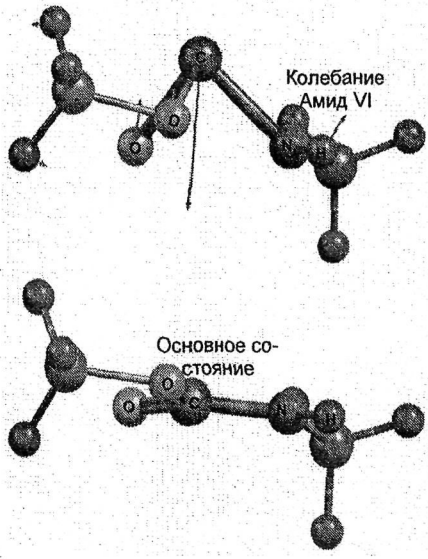


Рис. 4. «Пирамидальное» колебание Амид VI в уретанах

Амид VI (~760 $см^{-1}$). Во всех уретанах и полиуретанах стабильно проявляется полоса 780-760 $см^{-1}$, которую обычно и связывают с неплоским колебанием C=O группы, можно рассматривать как аналог Амида VI у амидов. Однако, анализ формы колебания с рассчитанной частотой 764 $см^{-1}$ в ММК показал ее необычность. Атом углерода во фрагменте уретановой группы O-C(=O)-N совершает колебания, выходя из плоскости, образуемой двумя атомами кислорода и атомом азота («пирамидальное» колебание – рис.4). Отметим, что описание такой формы колебания с помощью РПЭ не может дать полного представления о нем, описывая его, как изменение торсионных углов O=COC и COCH. Во всех изученных уретанах это колебание сохраняло стабильную форму и положение (табл.5).

Таблица 5. Частоты и интенсивности неплоских колебаний Амид VI, $см^{-1}$.

	ММК	**ЭФУ**	**МНУ**		**ЭНУ**		**26 ТДУ**	**24ТДУ**	
Эксперимент.	**780**	**776**	**768**		**768**		**780кр**	**775кр**	
			транс	цис	транс	цис			
Рассчитаная	764	750	751	766	750	766	751	763	749
Инт., km/mol	16	15	12	18	10	21	31	28	20

Длинноволновая область колебаний

Был проведен расчет частот колебаний и отнесение полос, наблюдаемых в далекой инфракрасной области на основании значений смещений атомов в декартовых координатах. Установлено, что область частот 100-200 $см^{-1}$ связана в основном с крутильными колебаниями метильных групп, а область 200-400 $см^{-1}$ - с деформациями углов уретановых групп, смешанных с плоскими и неплоскими деформациями метильной группы у бензольного кольца и самого бензольного кольца. Практически во всех изученных уретанах полосы в области 385-340 $см^{-1}$ и 300-320^{-1} согласно расчетам связаны в основном с плоскими деформациями углов скелета уретановой группы C-O-C и C-N-C, колеблющимися в противофазе. Достаточно стабильно наблюдаемые полосы в области 260-280 $см^{-1}$, обусловленные неплоской деформацией уретанового скелета, кроме того, в эти колебания вносят вклад такие колебания, как плоские и неплоские дефор-

мации ароматического кольца и метильной группы. Поскольку рассмотренные полосы проявляются во всех изученных уретанах, их можно рассматривать, как характеристические для уретановой группы.

Водородная связь в уретанах.

Выше были рассмотрены особенности молекулярной структуры и спектральные свойства изолированных молекул уретанов. Однако в растворах и полиуретанах между уретановыми группами, как правило, возникает межмолекулярная водородная связь. Ранее рассматривалась такая Н-связь, при которой молекулы были связаны между собой образуя димеры. Уретановые молекулы могут связываться водородными связями в мультимерные цепи и даже сетчатые структуры, что должно сказываться на геометрии и спектральных проявлениях. Оптимизированные параметры молекул в рассчитанных димерах (табл. 6) существенно отличаются от геометрии в кристалле. Вполне возможно, они соответствует геометрии ассоциатов в растворах. После полной оптимизации геометрии димеров нафтилуретанов, которая проводилась без всяких ограничений оказалось, что рассчитанные димеры ЭНУ и МНУ имеют похожую структуру.. Одна молекул димера находится в цис-конформации, другая – в транс, причем существенных изменений геометрических параметров конформеров относительно изолированных молекул не происходит.

Таблица 6. Некоторые геометрические параметры изолированных молекул и водородосвязанных ассоциатов ароматических уретанов (длины связей в Å, величины углов в градусах)

		C=O	CN	NH	OCNH	C=O...HN	O...H-N	N-C(Ar)	O...N	CCNC
ЭФУ										
мономер		1.217	1.372	1.011	0			1.409		0
димер	1	1.224	1.367	1.011	0			1.412		-3
	2	1.216	1.367	1.019	2	101	171	1.410	2.992	1.5
тример	1	1.225	1.365	1.011	1			1.413		-2
	2	1.227	1.36	1.02	2	109.4	172	1.413	2.974	3
	3	1.218	1.365	1.020	2	-131	171	1.410	2.970	2
кристалл		1.206	1.352	0.98			170	1.405	2.900	-34
ЭНУ										
мономер	транс	1.216	1.374	1.009	2			1.409		170
	цис	1.214	1.379	1.012	12.5			1.425		66
димер	1	1.223	1.367	1.01	0			1.415		157
	2	1.215	1.372	1.019	14	-113	162	1.423	2.960	-64
кристалл		1.214	1.341	0.913	11	153	170	1.436	2.938	88
МНУ										
мономер	транс	1.216	1.373	1.008	-2			1.409		-171
	цис	1.213	1.378	1.012	12.5			1.426		-66
димер	1	1.222	1.368	1.01	0			1.414		-155
	2	1.215	1.37	1.019	15	-131	167	1.425	2.984	65
кристалл		1.21	1.35	0.911	10	180	168	1.428	2.861	70

Исследования спектральных проявлений водородной связи проводились в широкой частотной области от 3500 до 400 $см^{-1}$. В качестве примера приводится сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров ЭНУ (рис.7), которое показало, что спектр рассчитанного димера ЭНУ в целом согласуется со спектром раствора, а спектр этого нафтилуретана в кристаллическом состоянии имеет существенные отличия от рассчитанного, что, возможно, объясняется изменениями в структурной геометрии молекул при упаковке в кристалле.

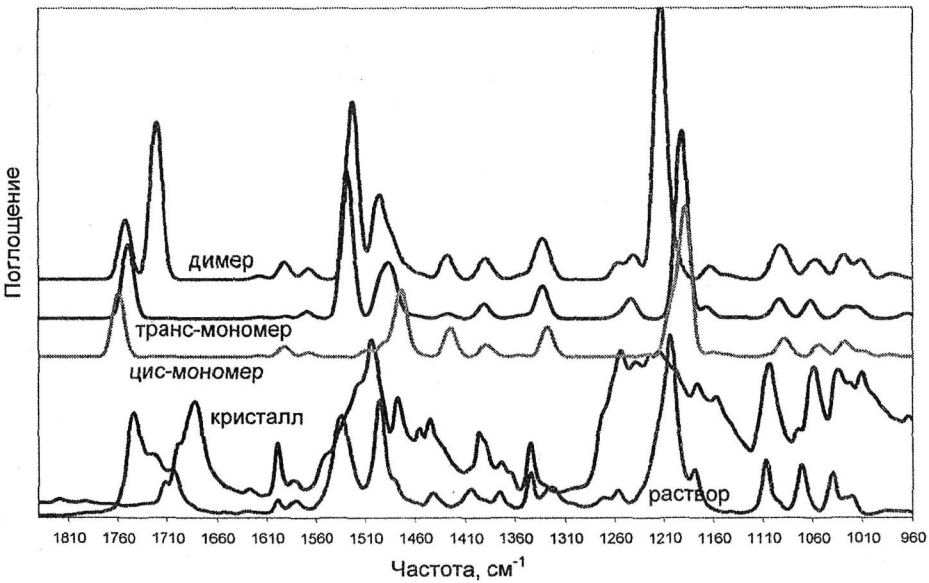


Рис.7. Рассчитанные спектры мономеров и димера ЭНУ и экспериментальные спектры кристалла ЭНУ (1) и раствора концентрации С=0,5 моль/л в области 1800-1000 $см^{-1}$.

Кооперативные эффекты водородной связи

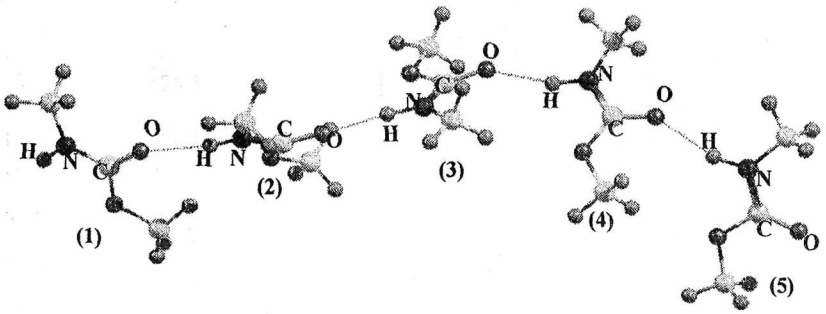


Рис. 8. Линейные водородосвязанные цепочки ассоциатов ММК

При исследовании Н-связи уретановых групп практически не рассматривались кооперативные взаимодействия, влияющие на структурные параметры и значение энергии водородного связывания. Кооперативные эффекты возникают при образовании связанных Н-связью ассоциатов и проявляются в ИК спектрах. Расчет ассоциатов ММК разной длины методом функционала плотности B3LYP с использованием базисного набора 6-31+G(d) показал, что при увеличении длины ассоциата от 2 (димер) до 5 (пентамер) (рис.8) моногрупп изменяются длины ковалентных связей NH, CO и CN уретановой группы от 1,011, 1,221, и 1,361 в мономере до 1,019, 1,233 и 1,344 Å в пентамере соответственно (рис.9). В то же время межмолекулярный интервал N...O уменьшается от 2,978 А в димере до 2,923 Å в пентамере. Средняя энергия Н-связей меняется соответственно от 24,03 до 26,22 кДж/моль.

Существованием кооперативного эффекта при водородном связывании можно объяснить постепенное смещение частот характеристических колебаний, которые, так же, как и рассчитанные средние энергии водородной связи с увеличением числа молекул имеют тенденцию сходится к некоторому значению (рис.10, 11). Теоретические спектры ассоциатов имеют хорошее согласование с экспериментальными спектрами растворов ММК разной концентрации, что позволяет использовать эти данные для определения коротких цепочек в составе мультимерных ассоциаций.

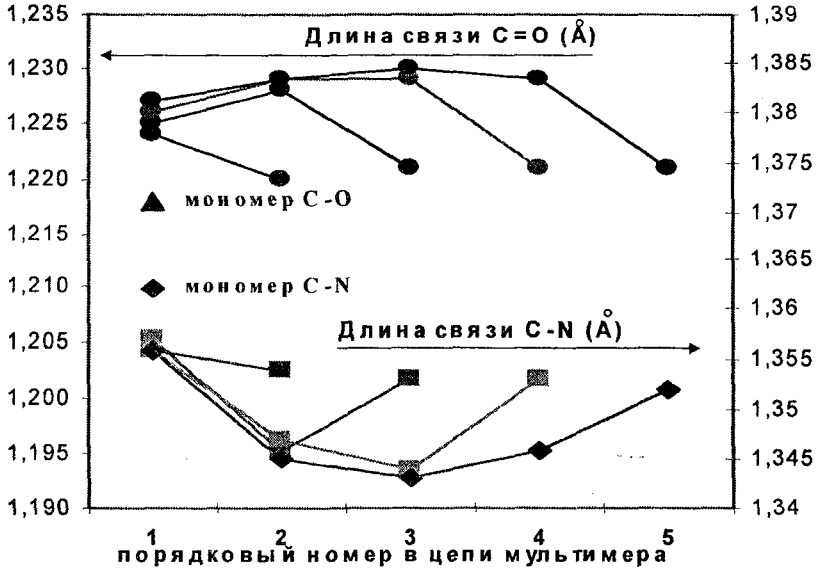


Рис.9. Значение в Å длин связей C=O и CN в различных частях мультимерной цепи (см.рис.8).

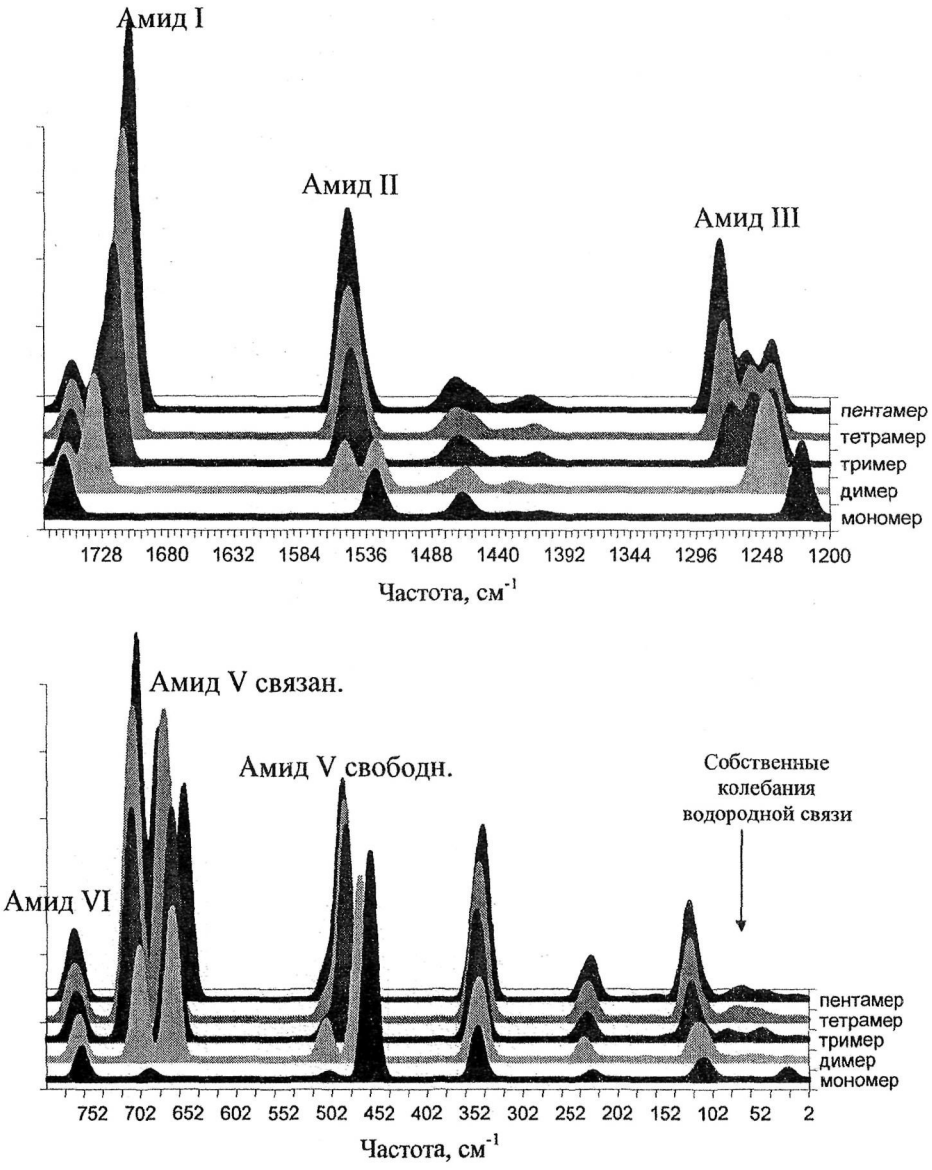
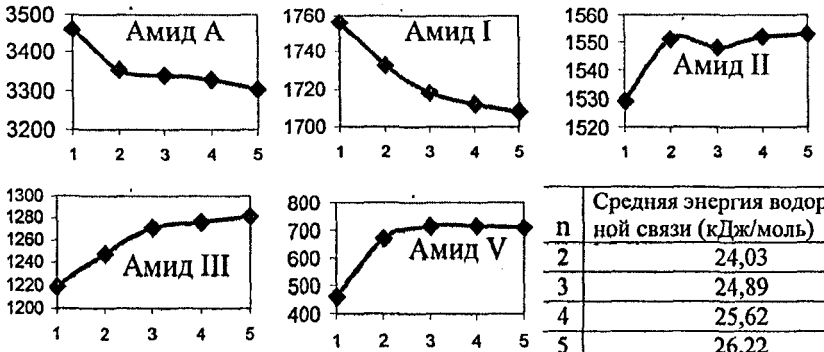


Рис.10. Смещение амидных полос в теоретических спектрах ассоциатов ММК

Анализ смещения декартовых координат атомов показал, что в области ~ 90 $см^{-1}$ в спектрах ассоциатов проявляются собственные колебания водородной связи (рис.10). Представленный в работе материал показывает, что при об-



n	Средняя энергия водородной связи (кДж/моль)
2	24,03
3	24,89
4	25,62
5	26,22

Рис.11. Изменения частоты амидных полос ($см^{-1}$) и величина средней энергии водородной связи в зависимости от числа молекул (n) в цепи.

разовании межмолекулярной водородной связи квантово-химические методы с успехом могут быть использованы для выявления структурных и спектральных особенностей поведения молекулярных ассоциатов. Детальное теоретическое исследование влияния эффекта кооперативности водородной связи на колебательные спектры уретанов и установление корреляции с энергией межмолекулярного взаимодействия и изменениями молекулярной структуры имеет важное значение, как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Основные результаты и выводы.

1. В результате анализа квантово-химических расчетов методом гибридного функционала плотности B3LYP экспериментальных исследований ИК-спектров растворов разной концентрации ММК и ЭФУ обнаружено проявление кооперативной водородной связи между уретановыми группами в метил-N-метилкарбамате и этил-N-фенилуретане.
2. Установлена определенная корреляция между размером ассоциированной цепочки и увеличением среднего значения энергии водородной связи, а также смещением характеристических частот, обусловленными кооперативным эффектом, который достигает насыщения с увеличением длины цепочки
3. Впервые выполнены расчеты структуры и колебательных спектров водородо-связанных димеров ароматических уретанов. Определены спектральные особенности, при образовании межмолекулярных водородных связей и показано хорошее согласие рассчитанных спектров димеров с экспериментальными спектрами растворов. Установлено высокочастотное смещение на 200-250 $см^{-1}$ при образовании водородной связи частоты неплоского деформационного колебания NH-связи в димерах ароматических уретанов.
4. Определены спектральные особенности, обусловленные конформационным состоянием уретанов и влиянием ближайшего окружения на геометрию уретановой группы. Представлен подробный анализ рассчитанных частот и форм колебаний уретановой группы ряда низкомолекулярных уретанов в спектральной области 3600-100 $см^{-1}$. Установлена необычная «пирамидаль-

ная» форма колебания уретановой группы в области 770 $см^{-1}$, которая ранее связывалась с неплоскими колебаниями C=O группы.

5. Детально изучены теоретические длинноволновые ИК спектры, интерпретированы формы колебаний уретановой группы в области 385-340, 320-300 и 280-260 $см^{-1}$, общие для ароматических уретанов. Рассчитанные частоты хорошо согласуются с наблюдаемыми полосами в экспериментальных спектрах.
6. Установлено, что для расчета структурных параметров и колебательных спектров уретанов оптимальным, с точки зрения точности вычислений и времени, затрачиваемым на расчет, является метод DFT с использованием гибридного функционала B3LYP с базисами 6-31G(d) и 6-31+G(d).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Maklakov, L.I. Quantum chemistry studies of far-infrared spectra of aromatic urethanes / L.I. Maklakov, G.G. Suchkova // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 71 (1), 2008. – P.238-244.

2. Suchkova, G.G. Amide bands in the IR spectra of urethanes / G.G. Suchkova, L.I. Maklakov // Vibrational Spectroscopy. – 51(2), 2009. – P.333-339.

3. Маклаков, Л.И. Исследование спектров уретановых соединений квантово-химическими методами. / Л.И. Маклаков, Г.Г. Сучкова // XIV Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем"– Сб.статей.– Казань, 2007. – С.718-721.

Тезисы:

4. Маклаков, Л.И. Исследование спектров уретановых соединений квантово-химическими методами. / Л.И. Маклаков, Г.Г. Сучкова // XIV Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" – Тез. докл. – Казань-Москва-Йошкар-Ола -Уфа, 2007. – С.123.

5. Сучкова, Г.Г. Квантово-химический расчет и изучение поведения амидных полос ароматических уретанов. / Г.Г. Сучкова, Л.И. Маклаков // 60-я Республиканская научная конференция КазГАСУ – Тез. докл. – Казань, 2008. – С. 242

6. Сучкова, Г.Г. Изучение водородных связей ароматических уретанов в растворах и кристаллах. / Г.Г. Сучкова, Л.И. Маклаков // XV Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" – Тез. докл. – Казань-Москва-Йошкар-Ола -Уфа, 2008. – С.232.

7. Сучкова, Г.Г. Изучение геометрии и поведения водородных связей в растворах и кристаллах ароматических уретанов методами ИК-спектроскопии и квантовой химии. / Г.Г. Сучкова, Л.И. Маклаков // 61-я Республиканская научная конференция КазГАСУ – Тез. докл. – Казань, 2009. – С. 258

8. Сучкова, Г.Г. Квантово-химические расчеты эффекта кооперативности водородных связей в уретанах. / Г.Г. Сучкова, Л.И. Маклаков // 62-я Республиканская научная конференция КазГАСУ – Тез. докл. – Казань, 2010. – С. 300

9. Сучкова, Г.Г. Кооперативные эффекты Н-связей в теоретических ИК-спектрах ассоциатов метил-N-метилкарбамата. / Г.Г. Сучкова, Л.И. Маклаков // XV Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" – Тез. докл. – Казань-Москва-Йошкар-Ола -Уфа, 2010. – С.191.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Казанского университета
Тираж 80 экз. Заказ 113/11

420008, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел.: (843) 233-73-59, 292-65-60