

УДК 621.315.61

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В НЕКОТОРЫХ УРЕТИЛАНАХ  
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ИКС)****ВЕЛИЕВ С.И.***Гянджинский филиал Азербайджанского Института Учителей*

В настоящее время достаточно широко известны экспериментальные методы, с помощью которых можно точно определить образование водородной связи (Н-связи) в том или ином случае. Однако, в некоторых случаях, необходимо иметь также и сведения о типе Н-связи, который реализуется в данном случае. Обычно более полную информацию о виде образовавшейся Н-связи можно получить, используя изменения в тех областях инфракрасного спектра, где наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям групп, являющихся акцептором протона [1,2,3]. Однако, проявление Н-связи на полосах, относящихся к группам акцептора протона, исследовано в этих работах недостаточно полно.

С этой целью, в данной работе было проведено исследование Н-связи в некоторых уретиланах (К-алкилзамещенных О-метилкарбаматах). Основной задачей в настоящей работе является выяснить, какие типы Н-связей образуются в этих веществах.

В работе были исследованы следующие уретиланы: *N,N*-диметил, *N*-метил, *N*-βCl-этил и *N*-аллил уретиланы, которые были синтезированы сотрудниками ИВС РФ, г. Санкт-Петербург. Отметим, что эти соединения дают возможность исследовать влияние соединений алкоксильной группы на пептидную связь.

Для снятия ИК спектров этих соединений были приготовлены растворы в  $CCl_4$  и в хлороформе. С целью удаления следов воды в этих растворителях они перегонялись над хлористым кальцием.

Измерения спектров были проведены на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14. Условия записи спектра были следующие: спектральная ширина щели ~  $6\text{ см}^{-1}$  (в области  $1500\text{ см}^{-1}$ , призма NaCl), скорость сканирования  $60\text{ см}^{-1}/\text{мин}$ .

Были сняты инфракрасные спектры в области  $1800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . При сравнении спектров раствора диметилуретилана со спектрами раствора смеси диметилуретилана и дихлоруксусной кислоты (сильный донор) наблюдались изменения в двух областях ИК спектра:  $1700\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  (рис.).

В области  $1700\text{ см}^{-1}$  можно отметить появление в спектре тройной системы двух новых полос. Полосу  $1746\text{ см}^{-1}$  можно отнести к поглощению группы С=О кислоты, не связанной Н-связью, а вторую полосу  $1670\text{ см}^{-1}$  - к смещенной, вследствие образования Н-связи, полосе группы С=О уретилана.

В области  $1200\text{ см}^{-1}$  наблюдается появление новой полосы  $1174\text{ см}^{-1}$  и, кроме этого, следует отметить смещение полосы  $1208\text{ см}^{-1}$  в область более высоких частот. Чувствительность этой полосы к образованию Н-связи дает основание предполагать, что она относится к группам, которые принимают непосредственное участие в Н-связи. Известно, что валентные колебания группы С-О-С в сложных эфирах [3], строение которых близко к уретиланам, лежат в области  $1200\text{ см}^{-1}$ , в то время, как деформационные колебания С=О группы лежат обычно ниже  $900\text{ см}^{-1}$ . Это дает нам основание предполагать, что в области  $1200\text{ см}^{-1}$  мы наблюдаем влияние образования Н-связи на полосу, относящейся к колебаниям С-О-С группы.

N-монозамещенные уретиланы содержат N-H группы, которые способны вступать во взаимодействия с группами С=О и С-О-С с образованием межмо-

лекулярной Н-связи в чистых жидкостях и концентрированных растворах.

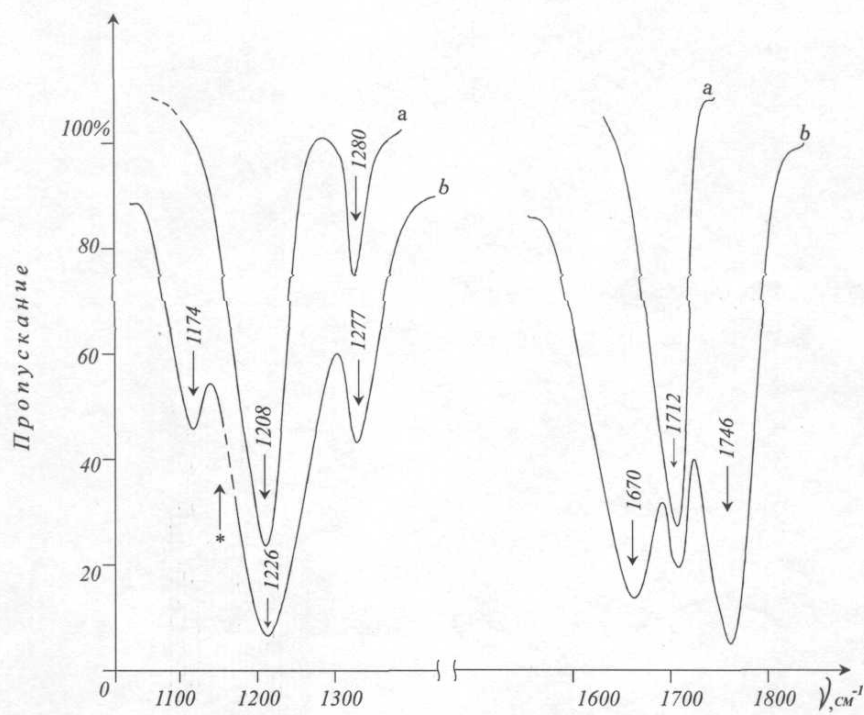


Рис. Спектры растворов диметилуретилана в  $\text{CCl}_4$  в области  $1100-1200 \text{ см}^{-1}$  и в области  $1700-1600 \text{ см}^{-1}$ .

а) диметилуретилан в  $\text{CCl}_4$ ,  $c \sim 0,2$  моль/л.

б) диметилуретилан в  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , концентрация каждого компонента  $c \sim 0,2$  моль/л.

Пунктиром отмечена область поглощения дихлоруксусной кислоты.

С этой целью сравнивались их спектры в концентрированных растворах  $\text{CCl}_4$  ( $c \sim 3-4$  моль/л и  $c \sim 0,1$  моль/л). При этом наблюдается сдвиг полосы  $\nu_s$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) в сторону более высоких частот, одновременно наблюдается смещение полосы деформационных колебаний группы  $\text{N}-\text{H}$  в сторону более низких частот. Такие изменения в спектрах обычно объясняются разрывом  $\text{H}$ -связи между группами  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{O}$  [2].

Подобные изменения наблюдаются в области  $1200 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{N}$ -метил,  $\text{N}-\beta\text{Cl}$ -этил и  $\text{N}$ -аллилуретилана. Поэтому, можно предполагать, что образование  $\text{H}$ -связи типа  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$  в  $\text{N}$ - монозамещенных уретиланах должно сопровождаться смещением полосы валентных колебаний алкоксильной группы в область более высоких частот (таблица). Это дает основания предполагать, что в этих  $\text{N}$ -монозамещенных уретиланах реализуется только один тип  $\text{H}$ -связи -  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ .

В исследованиях было установлено, что изменения в ИК-спектрах при образовании  $\text{H}$ -связи в случае сильного и слабого донора протона существенно отличаются, так как в случае сильного донора, как дихлоруксусная кислота, смещение полосы в область низких частот сравнительно сильнее, чем в случае слабого донора протона метилового спирта ( $\nu_s$  соответственно  $34 \text{ см}^{-1}$  и  $16 \text{ см}^{-1}$ ).

Известно, что в случае образования  $\text{H}$ -связи, когда акцепторам протона может быть только алкоксильная группа (простые эфиры), всегда наблюдается смещение полосы в область более низких частот. Это дает нам возможность предполагать, что в случае таких сильных доноров протона, как дихлоруксусная кислота,  $\text{H}$ -

связь в уретиланах может образовываться как по карбонильной, так и по алкоксильной группам.

Таблица

В случае слабого донора протона, как метиловый спирт, Н-связь образуется только по карбонильной группе. Сдвиг полосы в область более высоких частот, по-видимому, можно объяснить влиянием на алкоксильную группу сопряженной с ней карбонильной группы, на которой при образовании Н-связи изменяется распределение электронной плотности.

Резюмируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Во-первых, образование Н-связи типа  $C=O \dots H-N$  уретилана влияет не только на полосу поглощения валентных колебаний группы  $C=O$ , но и на полосу поглощения алкоксильной группы. Во-вторых, алкоксильная группа уретилана образует Н-связь только с молекулами, содержащими сильные протонодонорные группы типа  $OH$  в дихлоруксусной кислоте. И, наконец, в третьих, в  $N$ -монозамещенных уретиланах об-

разуется Н-связь только одного типа - C=O... H-N.

---

1. *Соколов Н.Д.*, УФН т. VII, вып.2, 205, 1955.
2. *Пиментал Дж.и Мак-Келлан О.* «Водородная связь», Москва. 1964.
3. *Беллами Л.* «Инфракрасные спектры сложных молекул», Москва, 1963.

## **İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPIYA ÜSULU VASİTƏSİLƏ BƏZİ URETİLANLARDA HİDROGEN ƏLAQƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

**VƏLİYEV S.İ.**

Məqalədə H-əlaqəsinin yaranması infraqırmızı spektroskopiya (İQ) üsulu ilə öyrənilmişdir. Bu məqsədlə N-alkiləvəz edilmiş O-metilkarbamatlarda (uretilanlarda) H-əlaqəsi (hidrogen əlaqəsi) tədqiq edilmişdir. Proton akseptorları qruplarına uyğun gələn udma zolaqlarında H-əlaqəsinin yaranmasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi böyük nəzəri əhəmiyyət kəsb edir. Tədqiqatlar göstərdi ki, H-əlaqəsi yalnız çox güclü OH tipli proton donorları olan qruplar ilə yaranır. Ən nəhayət işdə müəyyən edildi ki, N-monoəvəz edilmiş uretilanlarda yalnız bir tip C=H...H-N hidrogen əlaqəsi yaranır.

## **RESEARCH OF HYDROGEN BOND IN THE SOME URETHYLANES BY METHOD OF INFRA-RED SPECTROSCOPY**

**VELIYEV S.I.**

In article the experimental research of conditions related with hydrogen bond formation in some polymeric materials - urethylanes is carried out. It is shown, that the hydrogen bond is formed only with the molecules containing strong proton-donor groups of OH - type.