

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 см^{-1} (в области 1500 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 см^{-1} и 1200 см^{-1} (рис.).

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

В области 1200 см^{-1} наблюдается появление новой полосы 1174 см^{-1} и, кроме этого, следует отметить смещение полосы 1208 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 C-O-C в сложных эфирах [3], строение которых близко к уретиланам, лежат в области 1200 см^{-1} , в то время, как деформационные колебания C=O группы лежат обычно ниже 900 см^{-1} . Это дает нам основание предполагать, что в области 1200 см^{-1} мы наблюдаем влияние образования Н-связи на полосу, относящейся к колебаниям C-O-C группы.

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

лекулярной Н-связи в чистых жидкостях и концентрированных растворах.

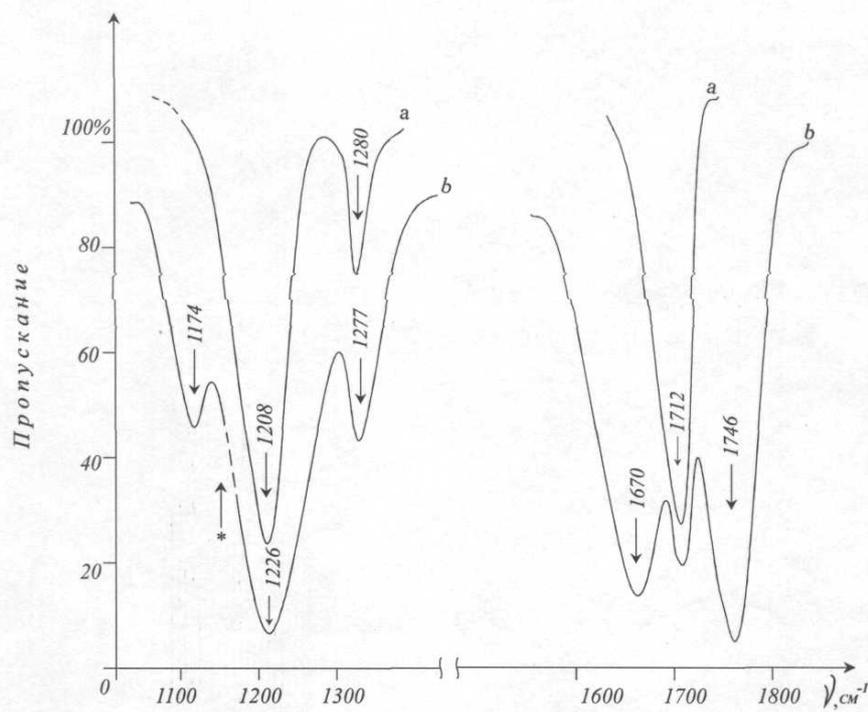


Рис. Спектры растворов диметилуретилана в CCl_4 в области $1100-1200 \text{ см}^{-1}$ и в области $1700-1600 \text{ см}^{-1}$.

а) диметилуретилан в CCl_4 , $c \sim 0,2$ моль/л.

б) диметилуретилан в CHCl_2COOH , концентрация каждого компонента $c \sim 0,2$ моль/л.

Пунктиром отмечена область поглощения дихлоруксусной кислоты.

С этой целью сравнивались их спектры в концентрированных растворах 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 N-H в сторону более низких частот. Такие изменения в спектрах обычно объясняются разрывом Н-связи между группами N-H и $\text{C}=\text{O}$ [2].

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

В исследованиях было установлено, что изменения в ИК-спектрах при образовании Н-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 (ν_s соответственно 34 см^{-1} и 16 см^{-1}).

Известно, что в случае образования Н- 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, Н-

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

VƏLIYEV 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.