

## Квантово-химическое моделирование структуры борсодержащих полиуретанов

Е.Ю. Бобкова<sup>1</sup>, М.А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, Д.Н. Меняйлова<sup>2</sup>,  
Л.Е. Островская<sup>1</sup>, М.Б. Шундалов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: lab\_dozator@mail.ru

Создание борсодержащих полимеров является перспективным направлением в полимерной химии, позволяя получать высокопрочные полимерные покрытия и конструкционные материалы, работающие в агрессивных средах.

Наиболее доступным способом получения борсодержащих соединений является реакция этерификации борной кислоты, для осуществления которой при синтезе полиуретанового композита борную кислоту вводили в полиэфирный компонент (А) полиуретановой композиции с последующим добавлением изоцианатного компонента (Б). Полученные образцы композита исследовали методом ИК спектроскопии.

Показано, что в области  $1775\text{--}1625\text{ см}^{-1}$  при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы поглощения, которая относится к валентным колебаниям карбониллов  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уретановой, амидной, сложной эфирной групп, связанных водородными связями. В области  $1510\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  изменяется контур сложной полосы, обусловленной смешанными по форме колебаниями с участием уретановой группы  $\nu(\text{амид II})$  и колебаниями ароматического кольца.

Наблюдаемые изменения в экспериментальном спектре могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и с образованием межмолекулярных комплексов боратов или бороксинов.

Для подтверждения данного предположения методом теории функционала плотности (DFT) в рамках приближения B3LYP/cc-pVTZ проведено квантово-химическое моделирование ИК спектров некоторых возможных структур. Предварительно оптимизирована геометрия фрагмента полиуретановой цепочки. Расчет проводился для трех структурных моделей (рис.). Модель 1 представляла соединение фрагментов полимерных цепочек через концевые гидроксильные группы и борокисновое кольцо ( $\text{B}_3\text{O}_3$ ); Модель 2 – соединение фрагментов полимерных цепочек через борокисновую группу ( $\text{BO}_3$ ); Модель 3 – соединение полимерных цепочек через атомы азота уретановой группы и борокисновое кольцо.

Анализ теоретических колебательных спектров моделей 1 и 2 позволил установить следующие закономерности:

1) В случае образования межмолекулярных связей через структуру бороксина (модель 1) в рассчитанном спектре наблюдается интенсивная полоса  $1415\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям бороксинового цикла.

2) В рассчитанном спектре модели 2, при образовании межмолекулярных связей через бороксидную группу данная полоса отсутствует.

3) 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 сравнению с  $\nu(\text{C}=\text{O})$  валентного колебания карбонила уретановой группы.

4) При оптимизации геометрии модели 3 образования комплекса не происходило вследствие стерических затруднений.

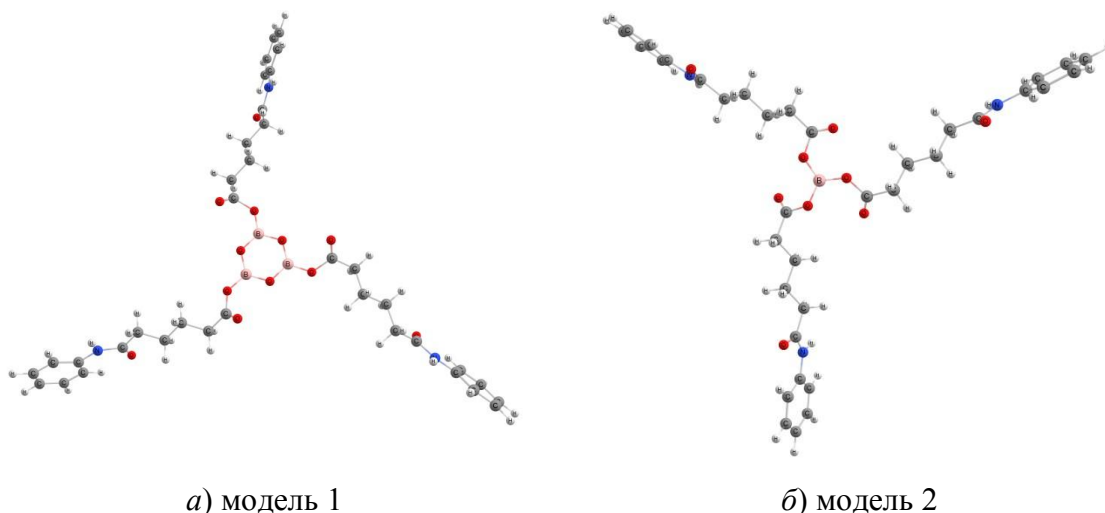


Рис. Рассчитанные структуры на основе фрагментов ППУ и соединений бора

Поскольку в экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо  $1650\text{ см}^{-1}$  только у полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , ответственной за  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбонила уретановой группы ( $\Delta\nu = 1700 - 1650 = 50\text{ см}^{-1}$ ), и отсутствуют существенные изменения в области  $1350 - 1410\text{ см}^{-1}$ , которые характерны для колебаний бороксинового кольца, наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием бороксидной группы  $\text{BO}_3$ . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты [1].

1. Саблирова Ю.М., Борукаев Т.А. // Пластические массы. 2005. № 7. С. 25–28