

УДК 547:667.289

Л.Ф.Косянчук, В.В.Трачевский, М.С.Стратилат, Т.Т.Тодосийчук, Г.Я.Менжерес

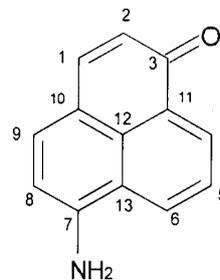
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 6-АМИНОФЕНОЛЕНОНА С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ

Для подтверждения химического взаимодействия между красителем и полиуретаном в процессе его формирования изучена модельная реакция между 6-аминофеноленоном и гексаметилендиизоцианатом. Методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии доказано, что ее продуктом является димочевина. Это позволяет утверждать, что при введении красителя в полиуретановую реакционную смесь происходит химическое связывание красителя с формирующейся полимерной матрицей, которое способствует его равномерному распределению и сохранению спектрально-люминесцентных характеристик.

ВВЕДЕНИЕ. Использование твердотельных лазерных элементов на красителях, иммобилизованных в полимерные матрицы, обусловлено рядом преимуществ в сравнении с жидкостными аналогами — нетоксичностью, конструктивной простотой, возможностью функционирования в широком диапазоне температур [1, 2]. Однако реализовать эти особенности можно только при сохранении спектрально-люминесцентных характеристик красителей в таких полимерах [3], что достигается при равномерном распределении в матрице малых, но достаточных для обеспечения необходимых генерационных свойств лазерных элементов концентраций красителя [4]. Одной из возможностей такого распределения может быть химическое связывание красителя с полимерной матрицей или ее компонентами в процессе формирования при условии наличия в них функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом. Вследствие малых концентраций красителя в полимерной матрице ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) установить подобное взаимодействие сложно. Как правило, для этих целей проводят модельные реакции.

Для исследования спектрально-оптических и генерационных свойств часто применяемого красителя — 6-аминофеноленона, имеющего в своем составе первичную аминогруппу, введенного в образующийся сшитый полиуретан, одним из компонентов которого является гексаметилендиизоцианат в составе макродиизоцианата, информация об их возможном химическом взаимодействии представляется важной. В связи с этим целью данной работы — изучение модельной реакции 6-аминофеноленона и гексаметилендиизоцианата методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объекты исследования — гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), краситель 6-аминофеноленон и продукт их реакции ГМДИ (фирма Merck, $T_{\text{кип}} = 394\text{--}396\text{ K}/0.06\text{ Па}$; $n_D^{25} = 1.4516$), очищенный перегонкой в вакууме, хранили в предварительно заполненных сухим азотом запаянных ампулах. Краситель — 6-аминофеноленон (Ф-160) имел по данным спектроскопии и хроматографии чистоту более 99.5 %.

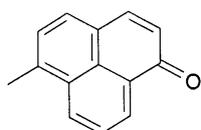


Модельная реакция 6-аминофеноленона с ГМДИ проведена в среде дихлорэтана при их мольном соотношении 2:1, непрерывном перемешивании в течение 8 ч ($T = 333\text{ K}$). Выход продукта реакции после отмывки дихлорэтаном и очистки перекристаллизацией составил 70 %.

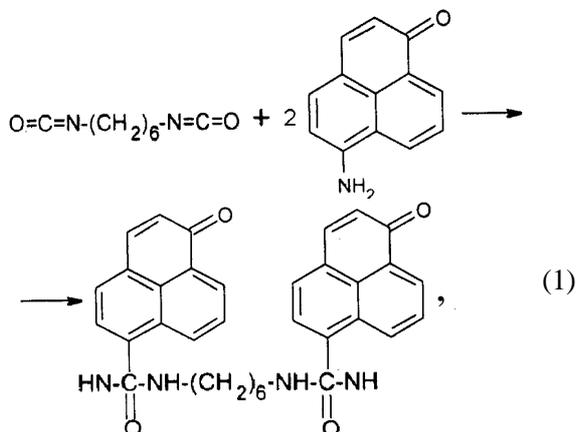
Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре типа Avance 400 (Bruker, Германия) на частотах 400 и 100 МГц соответственно: режим накопления при 295 и 325 К, использование спин-спиновой развязки от протонов (ЯМР ^{13}C).

ИК-спектры в области волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировали на Фурье-спектрометре (Bruker, Германия). Образцы готовили прессованием таблеток красителя или продукта модельной реакции с КВг, в случае ГМДИ тонкий слой жидкости формировался между пластинами кристаллического КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Наличие в структуре молекул Ф-160 первичной NH_2 -группы определяет направленность взаимодействия между красителем и макродиизоцианатом. При этом следует учитывать возможность регулирования реакционной способности сопряженной с основностью аминогруппы путем изменения стерического фактора — фрагментов молекул с присоединенной NH_2 -группой [5]:



Предполагая, что модельная реакция между 6-аминофеноленом и ГМДИ протекает по



основное внимание мы уделили идентификации методами ЯМР и ИК-спектроскопии конечного продукта — димочевины. Полученные спектры сопоставлены с аналогичными спектрами исходных реагентов.

На рис. 1,а (спектр 2) приведен ЯМР ^1H спектр раствора Ф-160 в диметилсульфоксиде (ДМСО), снятый при температуре 295 К и представленный сигналами с соответствующими значениями химического сдвига: $\delta_1=8.73$ (дублет), $\delta_2=8.52$ (дублет), $\delta_3=7.74$ (триплет), $\delta_4=7.73$ (дублет), $\delta_5=7.68$ (дублет), $\delta_6=7.37$ (синглет), $\delta_7=6.74$ (дублет), $\delta_8=6.35$ (дублет) м.д. и соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1:1:2:1:1. Следует отметить, что в спектре раствора красителя, снятом при 325 К, положение сигналов протонов, находящихся у углеродных атомов, не меняется (нелабильные протоны) в сравнении со спектром при 295 К, а положение сигнала лабильных протонов, расположенных у атома азота,

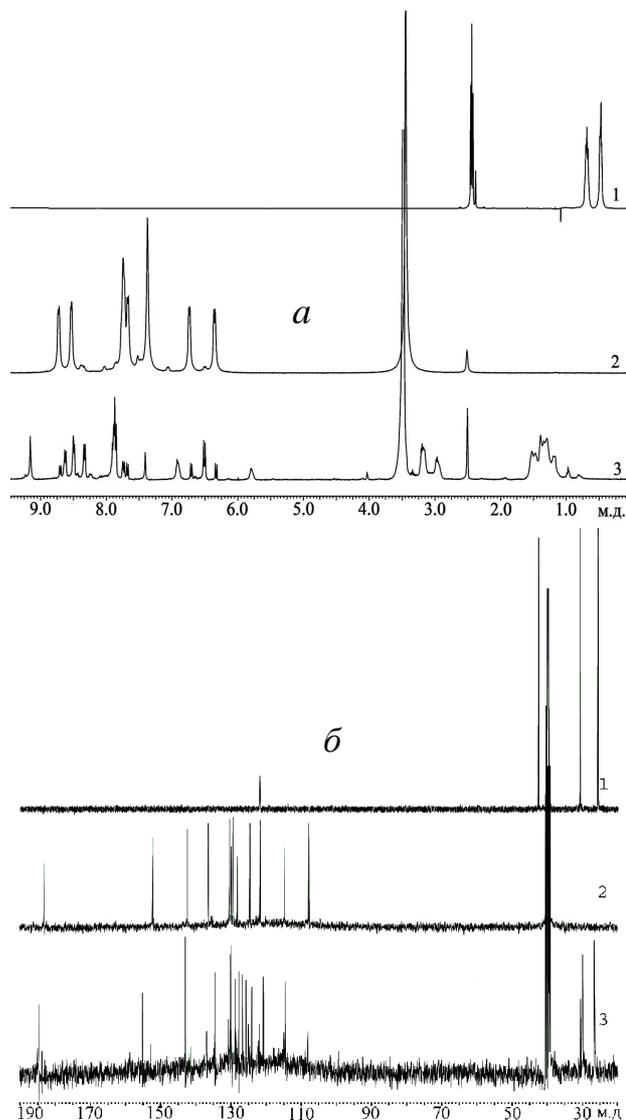


Рис. 1. ЯМР ^1H - (а), ЯМР ^{13}C -спектры (б) ГМДИ (1), 6-аминофенолена (2), продукта реакции (3).

изменяется: происходит его смещение ($\delta=7.50$ м.д.) и возрастает ширина. С учетом числа лабильных и нелабильных протонов в молекуле и наблюдаемой картины сверхтонких взаимодействий между ними можно утверждать, что структурно-функциональный состав молекулы красителя отвечает приведенной формуле: содержит сольватируемую молекулами ДМСО аминогруппу ($\delta=7.37$ м.д.). В то же время обращает на себя внимание наличие в спектре ЯМР ^1H 0.2 М раствора красителя (рис. 1,а) группы дополнительных линий со значениями δ 6.49, 7.05, 7.46, 7.51, 7.86, 8.02, 8.33 и

8.38 м.д., число и интегральная интенсивность которых указывают на существование, наряду с отдельными молекулами, их ассоциатов, несмотря на высокую сольватирующую способность ДМСО. Степень ассоциации, определяемая как отношение интегральных интенсивностей отдельных сигналов соответствующих групп линий, достаточно высока ($\alpha=0.007$).

В спектре ЯМР ^{13}C раствора Ф-160 (рис. 1, б спектр 2), полученного в режиме со спиновой развязкой от протонов, наблюдается 13 линий с измеримой интенсивностью, принципиальная идентификация которых приведена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Параметры ЯМР ^{13}C спектра раствора Ф-160 в ДМСО

Номер С-атома	δ , м.д.	$J_{\text{C-N}}$	$J_{\text{C-CH}}$	$J_{\text{C-C-CH}}$
		Гц		
3	183.31	—	9.76	3.43
7	152.36	—	8.78	3.50
7	142.44	157.61	5.20	—
7	136.41	158.16	3.91	—
7	130.30	92.95	7.67	—
10	129.88	—	5.94	4.44
10	129.47	90.40	7.65	—
11	129.15	—	6.94	—
11	124.61	163.27	—	—
12	121.90	—	—	—
12	121.49	162.35	—	—
13	114.69	—	7.71	—
13	107.82	160.30	5.1	—

П р и м е ч а н и е. $J_{\text{C-N}}$ отсутствуют.

Сопоставление экспериментально наблюдаемого спектра и спектров функционально аналогичных соединений (кетонов и аминов) [6] дает основание подтвердить соответствие структуры молекул красителя приведенной выше формуле. Спектр ЯМР ^{13}C Ф-160, как и спектр ЯМР ^1H , содержит ряд дополнительных сигналов (рис. 2, а). Их интенсивность примерно одинакова, а количество совпадает с числом скелетных атомов углерода в молекуле 6-аминофенолена, что, наряду с корреляцией в оценке соотношения сосуществующих в растворе форм молекул Ф-160 по данным ЯМР ^1H , указывает на существование ассоциатов.

В спектре ЯМР ^1H раствора ГМДИ (рис. 1, а,

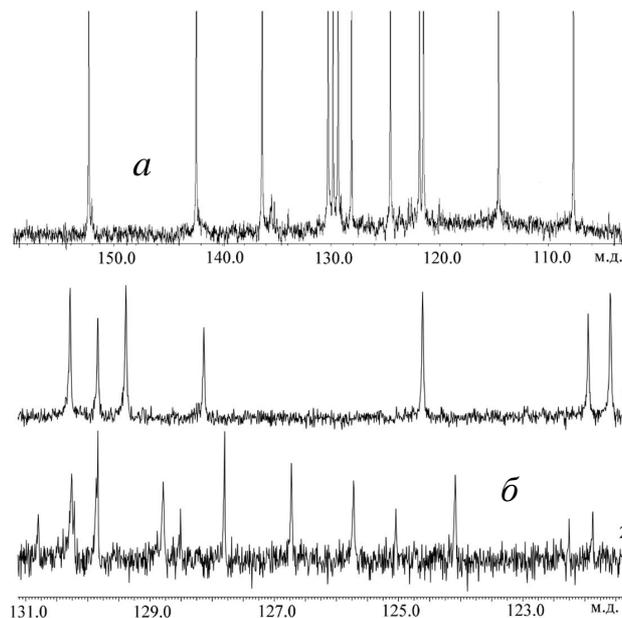
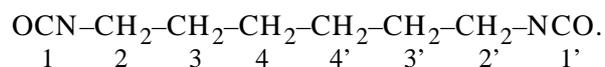


Рис. 2. Фрагменты ЯМР ^{13}C -спектров: а — 6-аминофенолена с увеличенной интенсивностью сигнала; б — 6-аминофенолена (1) и продукта реакции (2).

спектр 1) наблюдаются линии с $\delta_1=2.56$ (триплет), $\delta_2=0.81$ (триплет) и $\delta_3=0.60$ (мультиплет) м.д. и соотношением интегральных интенсивностей, равным 1:1:1, что позволяет идентифицировать сигналы протонов метиленовых групп следующим образом: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ (2), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ (3), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (4). Поскольку молекула ГМДИ симметрична, число наблюдаемых сигналов протонсодержащих групп в молекуле в два раза меньше их реального количества:



В спектре ЯМР ^{13}C раствора ГМДИ в ДМСО (рис. 1, б, спектр 1), снятом со спиновой развязкой от протонов и без нее, наблюдаются сигналы с параметрами, приведенными в табл. 2.

Для определения характера взаимодействия между NH_2 -группой красителя и NCO -группой ГМДИ проведено сравнение спектров ЯМР исходных Ф-160, ГМДИ и продукта реакции (рис. 1).

Спектр ЯМР ^1H раствора продукта реакции (рис. 1, а, спектр 3) осложнен, по-видимому, из-за существования набора разных конформаций, переход между которыми заторможен. Сигналы, принадлежащие ГМДИ, преобразуются, что свидетельствует о полном расхождении этого реа-

Т а б л и ц а 2

Параметры ЯМР ^{13}C атомов углерода (C_x) ГМДИ в растворе ДМСО

Индекс x	δ , м.д.	$J_{\text{C-H}}$	$J_{\text{C-CN}}$
		Гц	
2, 2'	25.78	124.48	3.84
3, 3'	30.58	124.88	3.06
4, 4'	42.49	143.98	3.65
1, 1'	121.73	—	—

Т а б л и ц а 3

Значения химического сдвига и соотношения интегральных интенсивностей сигналов ЯМР ^1H продукта реакции в характеристичной для ГМДИ области

Тип CH_2 - групп	δ	δ	I_I/I_{II}
	м.д.		
2, 2'	1.18	1.32	1:2
3, 3'	1.52	1.35	~2:1
4, 4'	2.92	3.20	~1:2

гента в ходе реакции. Положение новых линий с сопоставимой интенсивностью при δ и δ (табл. 3) указывает на существенное перераспределение электронной плотности в цепи, обусловленное преобразованием молекул по схеме (1). Разделение этих сигналов (табл. 3) свидетельствует о возможности различного участия цепочки метиленовых групп в организации структуры исследуемого соединения, обусловленной разными конформациями молекулы продукта реакции.

В спектре ЯМР ^1H продукта реакции (область сигналов красителя) (рис. 1, а спектр 3) видны три группы сигналов разной интенсивности: одна из них, доминирующая, (с δ 5.79, 6.91, 7.86, 8.33, 8.49, 8.62, 9.16, 7.39 и 7.87 м.д.) содержит наряду с сигналами протонов образующихся мочевинных групп ($\delta_1=7.39$ и $\delta_2=7.87$ м.д.) сигналы ароматического фрагмента красителя с перераспределенной, вследствие функционального преобразования, электронной плотностью; другая (с $\alpha\sim 0.25$ и δ 6.33, 6.56, 6.71, 7.68, 7.28, 8.69, 8.50, 7.88, 7.91 м.д.) и третья (с $\alpha\sim 0.04$ и δ 5.47, 6.15, 6.52, 6.65, 8.44, 8.63, 9.23, 7.93, 7.88 м.д.) — возможно, отвечают ассоциатам образующегося соединения и его молекулам в разных конформационных состояниях.

Прохождение химической реакции между 6-аминофеноленом и ГМДИ подтверждают данные ЯМР ^{13}C (рис. 1, б, спектр 3), учитывающие группы линий (рис. 2, б) с распределением их интегральных интенсивностей, коррелирующим с данными ЯМР ^1H , и указывающие на сосуществование ряда форм конечного продукта в растворе. В спектре ЯМР ^{13}C продукта реакции в области, характеристичной для сигнала кетогруппы, наблюдаются линии с δ 184.27; 183.39 и 183.27 м.д., изменение значений δ которых в сравнении с δ 183.31 м.д. для исходного 6-аминофенолена также говорит о полном вовлечении молекул красителя в процесс формирования нового соединения. Соотношение интегральных интенсивностей указанных линий коррелирует с данными ЯМР ^1H о возможных конформациях и ассоциации молекул продукта реакции. Об образовании фрагмента, функционально соответствующего мочевинной группе в образующемся соединении, свидетельствует появление в спектре ЯМР ^{13}C сигнала с δ 154.81 м.д.

Таким образом, результаты ЯМР-исследования по совокупности наблюдаемых эффектов: появление мочевинного фрагмента $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ (^{13}C); возникновение сигналов $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ вместо $-\text{NH}_2$ (^1H); перераспределение состояний ($-\text{CH}_2-$) (^{13}C); исчезновение сигнала $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (^{13}C); существование нескольких типов ароматических "ядер" (^{13}C) — однозначно указывают на прохождение реакции с образованием димочевины.

Образование димочевины подтверждено и данными ИК-спектроскопии (рис. 3). Как видно, в спектре исходного Ф-160 присутствует ряд характеристических полос поглощения, относящихся к колебаниям атомов в ароматическом кольце: 767, 1300, 1509, 1562 cm^{-1} . Полоса при 1666 cm^{-1} обусловлена валентными $\nu(\text{C}=\text{O})$, а при 1633 cm^{-1} — деформационными колебаниями $\delta(\text{NH}_2)$ -групп. В то же время полосы при 3325, 3206 cm^{-1} характеризуют валентные колебания $\nu(\text{NH}_2)$ (рис. 3, спектр 2) [7, 8].

Тестом на завершение реакции Ф-160 с ГМДИ в системе служат следующие признаки: отсутствие очень интенсивной полосы $\nu(\text{NCO})$ при 2275 cm^{-1} в спектре ГМДИ (спектр 1), а также полос $\nu(\text{NH}_2)$ при 3325, 3204 и $\delta(\text{NH}_2)$ при 1634 cm^{-1} (спектр 2). Одновременно в ИК-спектре продукта реакции идентифицируются две интенсив-

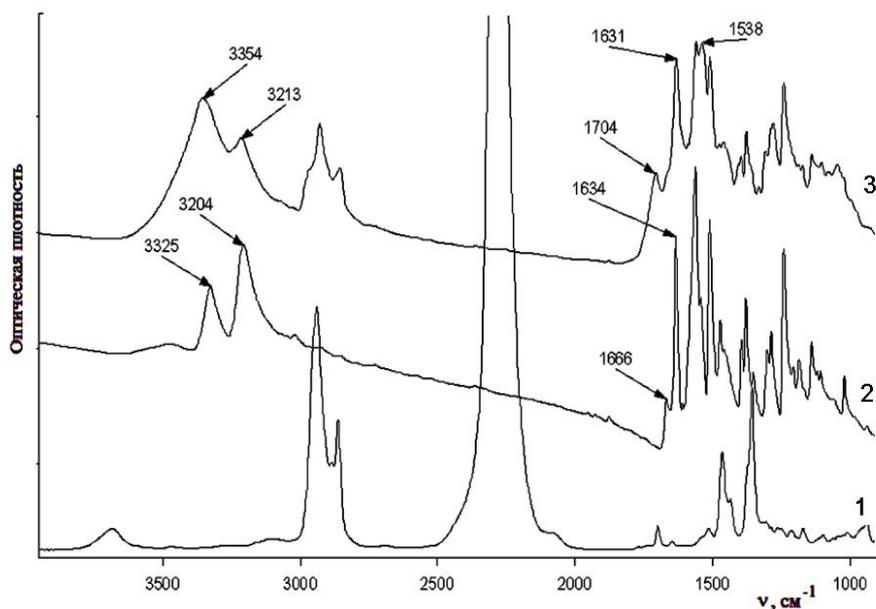


Рис. 3. ИК-спектры ГМДИ (1), 6-аминофенолена (2), продукта реакции (3).

ные полосы $\nu(\text{NH})$ при 3213 и 3354 cm^{-1} , полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1631 и $\delta(\text{NH})$ при 1538 cm^{-1} мочевиной группы. Следует отметить, что полоса поглощения при 1666 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетогруппы, расположенной у ароматического кольца Ф-160 (спектр 2), в спектре продукта реакции смещена в длинноволновую область (до 1704 cm^{-1}) (спектр 3). Такое смещение, по-видимому, связано с ослаблением межмолекулярной Н-связи в димере красителя в процессе его взаимодействия с ГМДИ.

Таким образом, методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии изучена модельная реакция между 6-аминофеноленом и ГМДИ, продуктом которой является димочевина. Это дает основание утверждать, что при введении молекул красителя в реакционную смесь на стадии формирования полиуретановой матрицы происходит химическое связывание красителя с образующимся полиуретаном. Такое структурно-функциональное преобразование реагентов способствует равномерному распределению 6-аминофенолена в матрице и, следовательно, эффективному проявлению его спектрально-люминесцентных характеристик.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Для підтвердження хімічної взаємодії між барвником і поліуретаном в процесі його формування вивчено модельну реакцію між 6-амінофеноленом і гексаметилендіізоціанатом. Методами ЯМР ^1H , ^{13}C та ІЧ-спектроскопії доведено, що її продуктом є дисечовина. Це дає підставу стверджувати, що при введенні барвника в поліуретанову реакційну суміш відбувається хімічне зв'язування барвника з полімерною матрицею, що формується, яке сприяє його рівномірному розподілу і збереженню спектрально-люмінесцентних характеристик.

SUMMARY. The model reaction of 6-aminophenol with hexamethylene diisocyanate was carried out in order to verify the chemical interaction of dye and polyurethane during its formation. ^1H NMR and ^{13}C and IR spectroscopy proved that diurea was a product of model reaction. This is to confirm that introduction of the dye into polyurethane reaction mixture leads to the chemical bonding of the dye and a formed polymer matrix. This contributes to its uniform distribution and preservation of spectral-luminescence characteristics.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlopoulos T.G. // Progress in Quantum Electronics. -2002. -26, № 4-5. -P. 193-224.
2. Земский В.А., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. -СПб.: ИВА, 2005.
3. Ищенко А.А., Грабчук Г.П. // Теорет. и эксперимент. химия. -2009. -45, № 3. -С. 133-155.
4. Альтиулер Г.Б., Дульева Е.Г., Мешковский И.К., Крылов К.И. // Журн. прикл. спектроскопии. -1982. -36, № 4. -С. 592-599.
5. Саудерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968. -С. 228.
6. Breitmaier T., Voelter W. Carbon-13NMR spectroscopy: methods and application. 2ed. -Weinheim; New York: Verlag Chemie, 1978.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.

Поступила 14.05.2014