

УДК 541.64:539.2

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ В ОЛИГОБУТАДИЕНУРЕТАНЕ

Атовмян Е. Г., Федотова Т. Н.

Методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний связи N—H исследованы межмолекулярные взаимодействия уретановой группы в олигобутадиенуретане, полученным из линейного α,ω -гидроксиолигобутадиена с $M=3000$, и *m*-хлорфенилизоцианата. В отсутствие растворителя NH-группы находятся в трех состояниях: в составе самоассоциатов уретановых групп, в комплексах с π -электронами двойной связи и в «свободном» состоянии. Оценены термодинамические параметры перехода NH-группы из свободного состояния в комплекс NH... π -электроны. Высказано предположение о возможных типах ассоциатов уретановых групп со звеньями олигобутадиеновой молекулы.

Исследованию водородных связей в полиэфируретанах (ПЭУ) посвящено довольно большое число работ. Установлено, что в отсутствие растворителя практически все NH-группы связаны H-связью с карбонильным кислородом, образуя полиассоциаты уретановых групп, или же взаимодействуют с эфирным кислородом олигомерной цепи [1–3]. В зависимости от содержания уретановых групп в ПЭУ преобладает тот или другой тип взаимодействия. Спектрально иногда обнаруживают небольшое количество «свободных», неассоциированных NH-групп не только в ПЭУ [1, 2], но и в модельных низкомолекулярных уретанах [4]. Есть предположение, что при использовании ароматических изоцианатов в ассоциации уретановых групп могут принимать участие π -электроны ароматического кольца [5]. Такое предположение не лишено оснований, поскольку анализ ИК-спектров модельных уретанов в различных растворителях обнаруживает специфическое взаимодействие NH-групп с бензолом и его производными [6].

В полидиенуретанах (ПДУ) также образуются самоассоциаты уретановых групп [7, 8]. В отличие от ПЭУ, содержащих в цепи сильные электронодоноры в виде атомов кислорода, способных к образованию H-связи с NH-группой уретана, в ПДУ присутствует лишь двойная связь, которая является более слабым электронодонором, чем эфирный кислород. Очевид-

Энтальпии специфических межмолекулярных взаимодействий

Н-донор		Электронодонор		ΔH , кДж/моль	Литера- тура
группа	вещество	группа	вещество		
N—H	Этил-N-фенилуретан	—O—	ТГФ	16,7	[6]
N—H	Дифениламин	—O—	Диэтиловый эфир	~12	[9]
N—H	N-метиланилин	π -электро- ны	Бензол	6,3	[10]
O—H	Этанол	—O—	Этанол	23,0	[11]
O—H	Бензиловый спирт	π -электро- ны	Этилбензол	6,2	[12]
O—H	Гидроксиолигобутадиен	—O—	Гидроксиолигобутадиен	21,7	[13]
O—H	То же	π -электро- ны	Олигобутадиен	10,7	[13]

но, поэтому при исследовании межмолекулярных взаимодействий в ПДУ не учитывали [7] и даже отрицали [8] возможность возникновения специфических взаимодействий между атомом водорода уретановой группы и π -электронами двойных связей в полимерной цепи. Однако, как следует из таблицы, энталпия взаимодействия $\text{XH} \dots \pi$ -электроны составляет примерно половину энталпии образования обычной Н-связи $\text{XH} \dots \text{O}$. Отсюда можно заключить, что при небольших концентрациях уретановых групп в ПДУ пренебрежение взаимодействием $\text{NH} \dots \pi$ -электроны не является достаточно оправданным.

Данная работа посвящена исследованию ассоциации уретановых групп в олигобутадиенуретане (ОБДУ) и выяснению роли двойных связей в этом процессе.

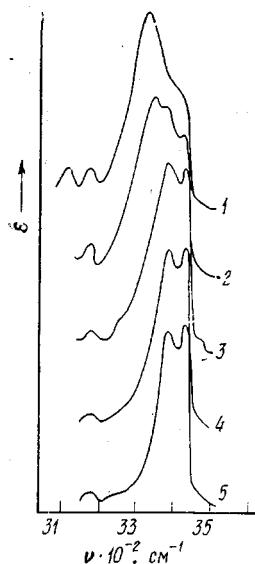


Рис. 1

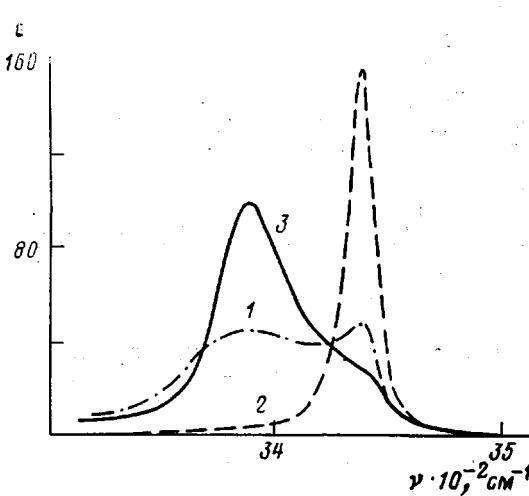


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ОБДУ без растворителя. Концентрация уретановых групп 0,650 (1); 0,296 (2); 0,114 (3); 0,071 (4) и 0,030 моль/дм³ (5)

Рис. 2. ИК-спектры ОБДУ без растворителя (1), в CCl_4 при концентрации уретановых групп $c=0,003$ моль/дм³ (2) и в о-ксилоле при $c=0,046$ моль/дм³ (3)

Метод исследования - ИК-спектроскопия (спектрометр UR-20, ЩП-4, скорость сканирования 25 и 60 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$). Все спектры, приведенные ниже, а также значения интегральных интенсивностей и констант равновесия относятся к 22°. Олигомер помешали между стеклами из NaCl , разделенными прокладками определенной толщины. В кювете сравнения находился олигобутадиен, не содержащий уретановых групп. Кюветы термостатировали с точностью $\pm 0,2^\circ$ в температурном интервале 22–60°.

ОБДУ получали из лабораторного образца α, ω -гидроксиолигобутадиена [14] и m -хлорфенилизопицаната в присутствии катализатора триацетилацетоната железа (10^{-5} моль/дм³) в скоростном вакуумном смесителе при комнатной температуре. Реакцию проводили до полного исчезновения $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -групп, контролируя процесс по полосе ИК-поглощения при 2270 см^{-1} . ОБДУ - бесцветная прозрачная жидкость ($d^{20}=0,934$ г/см³, $\Delta d/\Delta t=6,4 \cdot 10^{-6}$ г/см³·град). Методом ГПХ найдено $M_n=3080$ и $M_w/M_n=1,18$. Концентрация уретановых групп составляет 0,68 моль/кг олигомера.

На рис. 1 представлен спектр ОБДУ без растворителя в области поглощения NH-групп (3100–3600 см^{-1}). В исследуемой области макромолекула олигобутадиена не имеет характеристических полос поглощения. Следовательно, все наблюдаемые полосы следует отнести к колебаниям связи N-H уретановой группы. Правда, в спектре хлорбензольного кольца N- m -хлорфенилуретановой группы есть полоса при 3168 см^{-1} , но она очень слабая и при исследуемых концентрациях не проявляется. Из рис. 1 следует, что спектр поглощения NH-групп состоит из двух узких, но слабых полос с $\nu_{\text{макс}}$ при 3135 и 3186 см^{-1} , и одной широкой, представляющей собой явное наложение нескольких полос. Одна из них имеет $\nu_{\text{макс}}=3345 \text{ см}^{-1}$, макси-

мумы других могут находиться в области 3380–3440 см⁻¹. При разбавлении ОБДУ олигобутадиеном, т. е. при уменьшении количества уретановых групп в массе олигомера вплоть до $c=0,03$ моль/дм³, форма спектра изменяется, но при дальнейшем снижении концентрации изменений не наблюдается (рис. 1, кривые 1–5). В спектре ОБДУ при малой концентрации уретановых групп полоса при 3345 см⁻¹ исчезает и проявляются полосы при 3390 и 3440 см⁻¹. Поглощение при 3135 см⁻¹ перекрывается полосой валентных колебаний С–Н, а положение, форма и интенсивность полосы при 3186 см⁻¹ практически не изменяются.

Основываясь на литературных и собственных экспериментальных данных, мы предложили следующее отнесение наблюдаемых полос. Узкая полоса при 3440 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями связи N–H в неполярном растворителе, т. е. в отсутствие специфических взаимодействий между атомом водорода и средой. Это общепринятое отнесение подтверждается также рис. 2, на котором приведен спектр ОБДУ без растворителя и в разбавленном растворе ССl₄. Полосу при 3390 см⁻¹, видимо, следует отнести к NH-группе, взаимодействующей с π-электронами двойной связи, поскольку именно в этой области наблюдается поглощение NH-групп N-фенилуретана в ароматических растворителях [6], где осуществляется специфическое взаимодействие между атомом водорода и π-электронной системой ароматического кольца. Спектр ОБДУ в o-ксилоле, представленный на рис. 2, также показывает, что основная полоса поглощения NH-групп имеет максимум при 3390 см⁻¹, а при 3440 см⁻¹ наблюдается лишь небольшое плечо. Полосу при 3345 см⁻¹, которая исчезает при разбавлении, в соответствии с работами [2, 6, 9, 15, 16] следует отнести к NH-группе, связанной Н-связью с карбонильным кислородом. Поглощение при 3135 и 3186 см⁻¹ связывают с наличием NH-группы, входящей в полиассоциаты уретановых [6] или амидных [15] групп. Судя по тому, что полоса при 3186 см⁻¹ не изменяется в случае разбавления, такое отнесение является недостаточно обоснованным. Эту полосу скорее следует связать с первым обертоном интенсивной полосы при 1593 см⁻¹, наблюданной в ОБДУ. Природа полосы при 3135 см⁻¹ пока неясна.

Таким образом, качественный анализ спектра позволяет заключить, что NH-группы в исследуемом ОБДУ находятся в основном в трех состояниях: в составе самоассоциатов уретановых групп, в виде комплексов с π-электронами двойной связи и в свободном состоянии, причем концентрация самоассоциатов уретановых групп сравнительно невелика.

При малых концентрациях уретановых групп следует рассматривать лишь два последних состояния, находящихся в равновесии



константу которого можно выразить как

$$K = c_a / c_i c_\pi,$$

где c_a и c_i — концентрации ассоциированных с π-электронами и свободных NH-групп, сумма которых равна общей концентрации c , а c_π — концентрация двойных связей в массе олигомера, равная концентрации бутадиеноевых звеньев без учета образовавшихся NH...π-комплексов, так как $c \ll c_\pi$. Для определения c_a и c_i использовали выражение

$$Ac = A_a c_a + A_i c_i,$$

связывающее интегральную интенсивность общей полосы поглощения NH-группы

$$A = (1/c) \int_{v_1}^{v_2} \ln(I_0/I) dv$$

с интегральными интенсивностями полос ассоциированной A_a и свободной A_i NH-группы и соответствующими концентрациями. К сожалению, определить A_a и A_i , непосредственно в ОБДУ невозможно. Поэтому приняли, что $A_i = A$ для ОБДУ в разбавленном растворе ССl₄ (рис. 2). Найденная

величина $A=7,4 \cdot 10^3$ дм³/моль·см² довольно близка к значению A для этил-N-фенилуретана в аналогичных условиях ($7,8 \cdot 10^3$ дм³/моль·см² [9]). Полученный результат согласуется с данными работы [17] в том, что интегральные интенсивности характеристических полос звеньев полимеров и соответствующих модельных соединений имеют одинаковые значения. Разделение полос в спектре ОБДУ проводили графически. Выделение полосы поглощения свободной NH-группы представляет определенные трудности из-за перекрывания полос и сложной формы полосы π-связанной NH-группы. Поэтому приводимые ниже величины носят оценочный характер. Взвешиванием были определены площади общей полосы и полосы, соответствующей свободной NH-группе, и по принятому значению A_f оценены доли свободных NH-групп ($0,25 \pm 0,05$) и A_a ($10,5 \pm 1,0$ дм³/моль·см²).

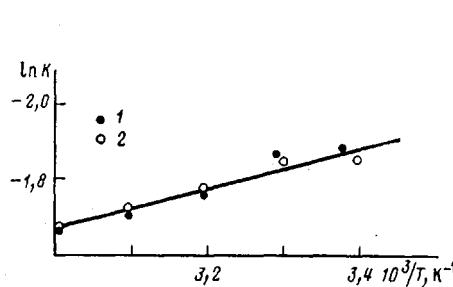


Рис. 3

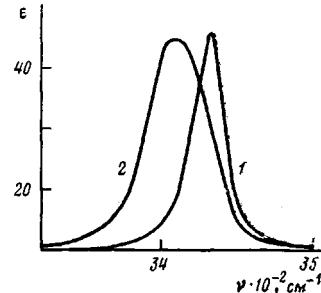


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln K$ от $1/T$. Концентрации уретановых групп в мас-се олигомера 0,02 (1) и 0,01 моль/дм³ (2)

Рис. 4. ИК-спектры ДФА в CCl_4 при $c=0,003$ моль/дм³ (1) и в олигобу-тадиене при $c=0,27$ моль/дм³ (2)

Тогда $K=0,16$ дм³/моль или 2,7, если все концентрации выразить в моль-ных долях. Увеличение интегральной интенсивности полосы поглощения при межмолекулярной ассоциации атома водорода с π-электронами также находится в согласии с лит. данными [18].

Для оценки энталпии взаимодействия NH...π-электроны двойной связи была использована более простая методика [3], позволяющая по температурной зависимости K , выраженной через оптические плотности в максимуме полос поглощения D_a и D_f , и коэффициенты экстинкции свободной ϵ_f^0 и ассоциированной ϵ_a^0 NH-группы, найти ΔH в предположении, что $\epsilon_f^0/\epsilon_a^0$ слабо зависит от температуры. При определении D_a и D_f , принимали, что полоса ассоциированной NH-группы увеличивает D_f на 10%, а влиянием очень узкой полосы свободной NH-группы на D_a можно пре-небречь. Значение c_n рассчитывали с учетом изменения плотности при нагревании. На рис. 3 приведена зависимость $\ln(D_a/D_f c_n)$ или $\ln K$ от $1/T$ для двух концентраций уретановых групп. Угол наклона прямой дает зна-чение энталпии перехода NH-группы из свободного состояния в π-свя-занное, оказавшееся равным — 4,9 кДж/моль.

α,ω-Уретанолигобутадиен рассматривали как раствор низкомолекуляр-ного алкил-N-*m*-хлорфенилуретана в олигобутадиене. Согласно полученным спектральным данным, уретановые группы образуют ассоциаты различного типа, а также находятся в свободном состоянии. Из-за сильного перекры-вания полос практически невозможно определить концентрации NH-групп, находящихся в отмеченных выше состояниях, но можно полагать, что они соизмеримы.

Добавление в ОБДУ бесфункционального олигобутадиена изменяет кон-центрацию уретановых групп, уменьшая ее до так называемого бесконеч-ного разбавления, когда взаимодействием между молекулами растворен-ного вещества, в данном случае между уретановыми группами, можно пре-небречь.

В работе [19] было показано, что в разбавленных растворах протоно-донорных веществ в электронодонорных растворителях существует равно-

весие между Н-связанными с растворителем и свободными молекулами, причем при слабых Н-связях константа этого равновесия невелика. Например, в системе хлороформ — ацетон $K=1,8$ и $\Delta H=-10,5$ кДж/моль, в растворе хлороформа в триэтиламине $K=3$ при $\Delta H=-16,8$ кДж/моль [19]. Полученные нами значения $\Delta H=-4,9$ кДж/моль и $K=2,7$ согласуются с описанными выше наблюдениями.

Однако следует отметить, что величина ΔH мала по сравнению с $\Delta H_{\text{NH...}\pi}$ -взаимодействий (таблица). Поскольку электронодонорная способность двойной связи больше, чем π -электронной системы ароматического кольца, а протонодонорная способность NH-группы уретана больше, чем у вторичных аминов, можно было ожидать, что ΔH взаимодействия $\text{NH...}\pi$ -электроны будет составлять по крайней мере 8–10 кДж/моль. Кроме того, анализируя спектры разбавленных растворов дифениламина (ДФА), NH-группа которого может служить моделью NH-группы уретана [9], в олигобутадиене и CCl_4 (рис. 4), мы обнаружили, что при меньшей чем в уретане энергии $\text{NH...}\pi$ -взаимодействия (в амине $\Delta v(\text{NH})=20$, в уретане – 50 см^{-1}) NH-группы ДФА, растворенного в олигобутадиене, практически полностью связаны в $\text{NH...}\pi$ -комплексы, о чем свидетельствует сравнительно узкая полоса,мещенная в сторону меньших частот по сравнению с раствором в CCl_4 . На возможное присутствие свободных NH-групп ДФА указывает лишь некоторая асимметричность наблюдаемой полосы. Отсюда можно заключить, что, несмотря на низкую энергию $\text{NH...}\pi$ -взаимодействия, константа равновесия $\text{NH...}\pi$ -ассоциации в ДФА больше, чем в уретане.

Для объяснения наблюдаемого несоответствия следует принять во внимание то, что уретановая группа обладает большим дипольным моментом. В работе [20] приводятся серьезные доводы в пользу существенной роли диполь-дипольных взаимодействий в ассоциации таких сильно полярных групп, как амидные, когда ориентация взаимодействующих диполей может нарушать или ослаблять Н-связь. Было показано также, что полярные молекулы, не способные к образованию Н-связи, будучи растворенными в неполярном растворителе, за счет диполь-дипольного взаимодействия образуют устойчивые ассоциаты типа димеров с антипараллельным расположением диполей [21].

Исходя из таких представлений об ассоциации полярных молекул и рассматривая макромолекулу олигобутадиена как цепочку диполей, в которых отрицательный заряд локализован на двойной связи, а положительный — на метиленовой группе, мы предположили, что уретановая группа, с одной стороны, образует комплекс $\text{NH...}\pi$ -электроны с соответствующим расположением в пространстве группы NH и π -электронов двойной связи. С другой стороны, обладая большим дипольным моментом, уретановая группа вступает в диполь-дипольное взаимодействие с локальным диполем олигомерной цепи, причем ориентация взаимодействующих диполей приводит к тому, что NH-группа уретана уже не может образовывать $\text{NH...}\pi$ -комpleксы, и на ИК-спектре проявляется как свободная.

Согласно такому представлению, константа равновесия и энталпия перехода между π -связанными и свободными NH-группами будет определяться разностью энергий ассоциации NH-группы с π -электронами и ориентационного диполь-дипольного взаимодействия, которое в данном случае нарушает пространственное расположение групп, необходимое для возникновения $\text{NH...}\pi$ -связи.

Расчеты показывают [21], что энергия диполь-дипольного взаимодействия при антипараллельном расположении диполей для некоторых веществ составляет от 6 до 23 кДж/моль, т. е. величину, близкую энергии Н-связи. Отсюда разность энергий π -связывания и диполь-дипольного взаимодействия может быть мала и, как следствие, мала величина K . Высказанное предположение позволяет объяснить полученные низкие значения энталпии и константы равновесия процесса ассоциации уретановых групп с π -электронами двойных связей в ОБДУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trifan D. S., Terenzi J. F. J. *Polymer Sci.*, 1958, v. 28, № 117, p. 443.
2. Воярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Анухтина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
3. Жарков В. В., Рудневский Н. К. Высокомолек. соед. Б., 1968, т. 10, № 1, с. 29.
4. Гриценко Т. М., Куценко О. М. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, вып. 18, с. 85.
5. Куценко О. М., Храновский В. А., Гриценко Т. М. Высокомолек. соед. Б., 1978, т. 20, № 8, с. 579.
6. Yokoymata T. *Advances Urethane Sci. and Technol.*, 1978, v. 6, p. 1.
7. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Павлов Н. Г., Петров Г. Н., Сапожников Н. М. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 10, с. 2241.
8. Будтое В. П., Романовский Г. К. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 3, с. 700.
9. Tanaka T., Yokoymata T., Yamaguchi Y. *J. Polymer Sci. A-1*, 1968, v. 6, № 8, p. 2137.
10. Whetsel K. B., Lady J. H. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, № 5, p. 1596.
11. Bondi A., Simkin D. *J. J. Chem. Phys.*, 1956, v. 25, № 5, p. 1073.
12. Murakami S., Fujishiro R. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, v. 40, № 8, p. 1784.
13. Атовян Е. Г., Батурина С. М., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б., 1982, т. 24, № 2, с. 131, 137.
14. Кудаев А. И., Линде В. А., Эстрин Я. И., Афанасьев Н. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 3, с. 585.
15. Жарков В. В., Рудневский Н. К. В кн.: Тр. по химии и хим. технол. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1965, вып. 3(14), с. 175.
16. Поляков Ю. Н., Белов И. Б., Тихомиров Б. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 15, с. 110.
17. Михайлов Г. П., Смолянский А. А. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 15, № 3, с. 471.
18. Зак А. Г., Кузнецова Н. А., Лиманский И. С., Роганова З. А., Смолянский А. А. Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 4, с. 886.
19. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, № 7, p. 1244.
20. Cannon C. G. *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, № 2, p. 491.
21. Сечкарев А. В., Тростенцова Г. Е. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, вып. 4, с. 707.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16.X.1982

SPECIFIC INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN OLIGOBUTADIENE URETHANE

Atovmyan Ye. G., Fedotova T. N.

Summary

Intermolecular interactions of the urethane group in oligobutadiene urethane synthesized from linear α,ω -hydroxyoligobutadiene ($M=3000$) and *m*-chlorophenylisocyanate have been studied by IR-spectroscopy method in the region of valent vibrations of the N—H bond. In the absence of solvent NH groups exist in three states: incorporated into selfassociates of urethane groups, in complexes with π -electrons of a double bond and in the free state. The thermodynamic parameters of transition of NH group from the free state into NH... π -electrons complex are evaluated. An assumption about possible types of associates of urethane groups with units of the oligobutadiene molecule is discussed.