

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ С БЕНЗО[к]ФЛУОРАНТЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

© 1999 г. Shadpour E. Mallakpour, Fatemeh Rafiemanzelat

Organic Polymer Chemistry Research Laboratory, College of Chemistry, Isfahan University of Technology,
Isfahan, 84156, I.R. Iran

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Принята в печать 30.03.99 г.

Новые полиуретаны с бензофлуорантеновыми фрагментами в основной цепи синтезированы взаимодействием 7,12-бис-(2-гидроксиэтил)бензо[к]флуорантата с гексаметилен-, изофорон- или толуилен-2,4-диизоцианатами. Реакции проводили без катализатора в присутствии триэтиламина или пиридиния; в качестве растворителя использовали хлороформ или смеси ДМАА с хлороформом или диоксаном. Синтезированные ПУ проявляют высокую флуоресцентную активность и могут быть использованы в качестве фотоактивных меток.

ВВЕДЕНИЕ

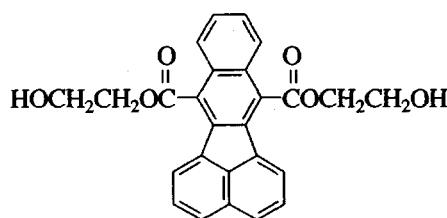
Полиуретаны – полимерные материалы, имеющие широкий спектр применения, так как их свойства могут быть модифицированы заменой частей, из которых они состоят: жесткие диолы, гибкие полиолы и полизоцианат [1]. Полиуретаны используют в качестве волокон, пенистых материалов, эластомеров, красок и адгезивов.

Ароматические углеводороды, такие как бензо[в]флуоранты и бензо[к]флуоранты, представляют особый интерес, поскольку они входят в состав различных ароматических углеводородов природного происхождения. Недавно мы опубликовали удобный одностадийный метод получения дигалкилбензо[к]флуорантенов, их хлорпроизводных и тетраэтил-бис-бензо[к][к']флуорантенов [3]. Эти сильно флуоресцирующие полициклические ароматические углеводороды могут быть использованы как стандартный эталон при исследовании окружающей среды. В предыдущей работе [4] мы также сообщили, что диметил-7,12-бензо[к]флуорантат может быть получен из активного бензола в качестве промежуточного продукта с высоким выходом. Данное вещество использовано как новый мономер; в частности, его поликонденсацией с алифатическими диаминами получены новые полиамиды [5].

Новые полимеры, содержащие флуоресцирующие фрагменты, описаны недавно [6, 7]. Они растворимы в большинстве органических растворителей и образуют пленки с высокой прозрачно-

стью при отливке их из растворителя. Полимеры проявляли сильное желтое свечение в растворе и в пленках. Ряд новых полимеров, содержащих ариленвинилиденэтеновые группы, синтезирован по реакции Хека [8]. Конечные полимеры аморфны и растворимы в большинстве органических растворителей. Некоторые из них проявили сильное голубое свечение в области 380–480 нм. Другой интересный класс фотоактивных полимеров – антраценсодержащие полимеры. В них обнаружено сильное голубое свечение и фотопроводящие свойства [9]. Различные полимеры с антраценовыми фрагментами винилового типа были описаны ранее [10].

В предыдущей работе был синтезирован новый мономер – 7,12-бис-(2-гидроксиэтил)бензо[к]флуорантат (**БГБФ**)



и изучена его полиэтерификация с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот [11].

Несмотря на то, что полученные сложные полиэфиры, содержащие бензо[к]флуорантеновые звенья, имели низкую характеристическую вязкость, они проявили сильное фиолетовое свечение.

В настоящей статье описан синтез новых полиуретанов с фотоактивными свойствами реакцией БГБФ с алифатическими диизоцианатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование

Изофорондиизоцианат (**ИФДИ**), 1,6-гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**) и 2,4-толуилендиизоцианат (**ТДИ**) – производства "Fluka Chemicals CO", "Aldrich Chemical CO" и "Riedel-deHaen AG" соответственно. ДМАА сушили BaO , затем перегоняли под вакуумом. Хлороформ высушивали CaCl_2 и перегоняли при атмосферном давлении. Диоксан выдерживали над натрием и перегоняли при атмосферном давлении.

ИК-спектры снимали на спектрометре "Shimadzu 435". Спектры твердых веществ получали в таблетках с КВр. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорометре "Shimadzu RF-5000".

Спектры ПМР (90 МГц) снимали на приборе "Varian EM-390". Буквенные обозначения у положений сигналов – синглет (с), дуплет (д), триплет (т), мультиплет (м) и широкий сигнал (ш). Тетраметилсиликат (**ТМС**) использовали в качестве эталона.

Температуру плавления определяли на приборе Галленгема. Характеристическую вязкость измеряли обычным методом на вискозиметре "Capnon Fensk Routine". Данные ДСК получали на приборе DSC-PL-1200 в токе азота при нагревании со скоростью 10 град/мин. Элементный анализ проводили в научно-исследовательском институте нефтяной промышленности Ирана (Тегеран).

Синтез полимера

Реакция ИФДИ с БКБФ. Метод А. В круглодонную колбу загружали 0.106 г (2.47×10^{-4} моль) БГБФ, 0.2 мл хлороформа, 0.2 моль пиридина и 0.05 мл (2.47×10^{-4} моль) ИФДИ. Смесь перемешивали при комнатной температуре 62 ч; в течение этого периода было добавлено еще 0.2 мл хлороформа. Смесь осаждали в эфир, полимер ПУ-1 отфильтровали и сушили, выход 0.159 г (99.0%).

Метод Б. Описанную выше процедуру повторяли, смесь кипятили 12 ч и перемешивали 62 ч. Полимер ПУ-2 осаждали в эфир, отфильтровали, сушили, выход 0.073 г (66.7%).

Метод В. В круглодонную колбу загружали 0.069 г (1.61×10^{-4} моль) БГБФ, 0.2 мл диоксана и 0.034 мл (1.61×10^{-4} моль) ИФДИ. Смесь выдерживали 6 ч при комнатной температуре, а затем

перемешивали в течение 42 ч, добавляя постепенно 0.3 мл диоксана. Полимер ПУ-3 осаждали в эфир, отфильтровали и сушили, выход 0.0607 г (60.32%).

Метод Г. В круглодонную колбу загружали 0.067 г (1.53×10^{-4} моль) БГБФ, 0.2 мл хлороформа, 0.2 мл триэтиламина (**ТЭА**) и 0.030 мл (1.53×10^{-4} моль) ИФДИ. Смесь выдерживали 2 ч при комнатной температуре, добавляли 0.02 мл ДМАА и перемешивали 48 ч, добавляя 0.3 мл хлороформа. Полимер ПУ-4 осаждали в эфир, отфильтровали, сушили, выход 0.0994 г (99.7%).

Для ПУ-1 найдено, %: C 68.9; H 6.80; N 6.70.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$

вычислено, %: C 70.14; H 5.89; N 4.30.

Строение ПУ-1–ПУ-4 подтверждено ИК-спектрами.

Реакция ГМДИ с мономером БГБФ. Метод А.

В круглодонную колбу загружали 0.107 г (2.51×10^{-4} моль) БГБФ, 0.1 мл ДМАА, 0.2 моля пиридина и 0.04 мл (2.51×10^{-4} моль) ГМДИ. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 62 ч, добавляя 0.7 мл ДМАА. Полимер ПУ-5 осаждали в изопропанол, отфильтровали и сушили, выход 0.0993 г (66.33%).

Метод Б. Описанную процедуру повторяли в смеси ДМАА–хлороформ (0.4 мл хлороформа и 0.6 мл ДМАА). Смесь осаждали в изопропанол, получив ПУ-6 с выходом 58.47%.

Метод В. В круглодонную колбу загружали 0.0756 г (1.76×10^{-4} моль) БГБФ, 0.1 мл хлороформа, 0.2 мл ТЭА, 0.1 мл ДМАА и 0.03 мл (1.76×10^{-4} моль) ГМДИ. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 60 ч, добавляя постепенно 2 мл хлороформа. Полимер ПУ-7 осаждали в эфир, отфильтровали и сушили, выход 0.0999 г (96%).

Метод Г. Реакцию проводили в ДМАА: смесь нагревали до 60°C в течение 1 ч и перемешивали при комнатной температуре 4 ч. Полученный полимер ПУ-8 осаждали в эфир; выход составляет 62.81%.

Для ПУ-7 найдено, %: C 66.10, H 6.30, N 7.20.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$

вычислено, %: C 68.45; H 5.41; N 4.70.

Реакция ТДИ с БГБФ. Метод А. В круглодонную колбу загружали 0.0722 г (1.68×10^{-4} моль) БГБФ, 0.2 мл диоксана и 0.023 мл (1.68×10^{-4}) ТДИ в 0.1 мл диоксана. Смесь перемешивали при комнатной температуре 4 ч и, затем за 40 мин

добавляли 0.7 мл диоксана. К вязкой реакционной массе добавляли 0.2 мл ДМАА и перемешивали при комнатной температуре 48 ч. Полимер ПУ-9 осаждали в метанол, отфильтровывали, сушили и получали конечный выход 0.1079 г (99.08%).

Метод Б. Описанную процедуру повторяли в среде ДМАА. Для растворения 0.0675 г диола брали 0.5 мл ДМАА. Реакционную массу нагревали при 100°C в течение 4 ч и затем перемешивали при комнатной температуре в течение 40 ч. Полимер ПУ-10 осаждали в метанол, выход 0.0854 г (89.95%).

Метод В. В круглодонную колбу загружали 0.0602 г (1.405×10^{-4} моль) БГБФ в 0.1 мл ДМАА, 0.2 мл ТЭА и 0.019 мл (1.405×10^{-4} моль) ТДИ. Смесь перемешивали при комнатной температуре 15 ч и нагревали 15 мин при 100°C с добавлением 2 мл ДМАА. Полимер ПУ-11 осаждали в метанол, отфильтровали и сушили, выход 0.0840 г (99.08%).

Метод Г. Описанную выше реакцию проводили в среде ДМАА. Для растворения 0.0626 г диола брали 0.45 мл ДМАА и вместо пиридина использовали ТЭА. Реакционную массу кипятили 2.5 ч и

затем перемешивали при комнатной температуре 30 ч. Полимер ПУ-12 осаждали в эфир, выход 0.0880 г (99.00%).

ПМР ^1H (ДМСО-d₆, ТМС): δ, м. д. 1.85–2.04 (м, ДМАА, CH₃), 2.75 (с, ДМАА) и 3.00 (с, ДМАА), 3.33 (с, H₂O), 4.57 (широкий мультиплет, CH₂), 5.03 (ши. м., CH₂), 7.09 (ши. м., Ar-H), 7.57–8.35 (м, Ar-H), 9.05–9.20 (ши. синглет, N-H), 9.65–9.95 (ши. с, N-H).

Строение полимеров ПУ-9–ПУ-12 подтверждено также ИК-спектрами.

Для ПУ-12 найдено, %: C 68.9; H 6.80; N 6.70.

Для C₃₈H₃₈N₂O₈

вычислено, %: C 70.14; H 5.89; N 4.30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

БГБФ был получен из активного промежуточного бензола (АБ) по ступенчатой схеме с высоким выходом (схема 1). ПМР ^1H -спектр БГБФ показал наличие двух триплетов для протонов CH₂, большой пик для OH-протонов и мультиплетный пик для ароматических протонов.

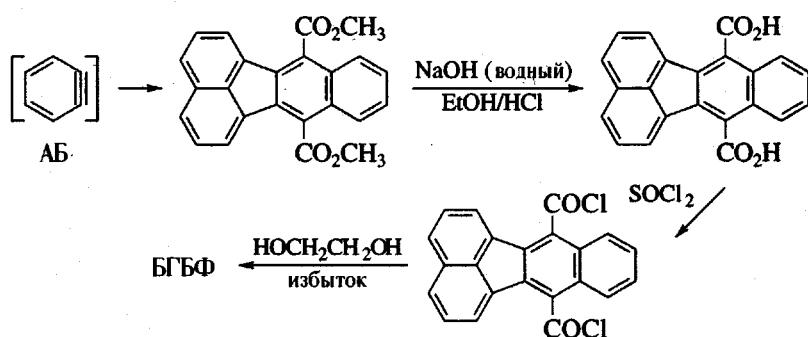


Схема 1

Полиуретан синтезировали реакцией БГБФ и диизоцианатов четырьмя описанными выше методами:

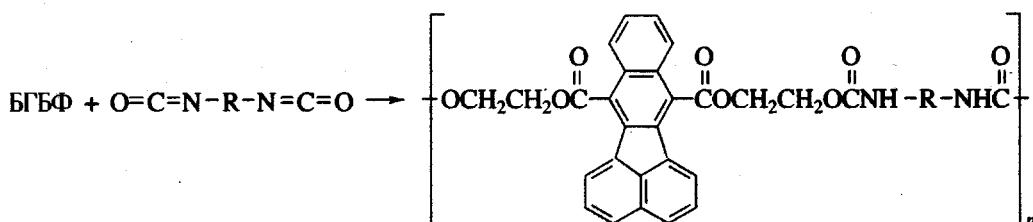


Схема 2

где R = (CH₂)₆ (ГМДИ), (TДИ), (ИФДИ).

Таблица 1. Условия реакций образования ПУ, выход и $\eta_{\text{прив}}$ ПУ

Полимер	Изоцианат	Растворитель	Добавка	Время, реакции*, ч	Выход, %	Осадитель	$\eta_{\text{прив}}^{**}$, дл/г	Температура разложения, °C
ПУ-1	ИПДИ	CHCl ₃	Ру	62/5	99	Эфир	0.04	180
ПУ-2	»	CHCl ₃	Ру	62/12	67	»	0.06	190
ПУ-3	»	Диоксан	—	42/6	60	»	0.17	145
ПУ-4	»	CHCl ₃	ТЭА	48/2	99	»	0.07	185
ПУ-5	ГМДИ	ДМАА	Ру	62	66	Изопропанол	0.09	125
ПУ-6	»	<u>CHCl₃</u>	Ру	62	58	»	0.05	140
ПУ-7	»	CHCl ₃	ТЭА	60	96	Эфир	0.04	165
ПУ-8	»	ДМАА	ТЭА	4—5***	63	»	0.05	170
ПУ-9	ТДИ	Диоксан	—	48/1.6****	99	Метанол	0.11	170
ПУ-10	»	ДМАА	—	40/4****	90	»	0.20	190
ПУ-11	»	ДМАА	ТЭА	15/0.25****	99	»	0.21	215
ПУ-12	»	ДМАА	Ру	30/3****	99	Эфир	0.28	215

* В числителе — время реакции при температуре, указанной в экспериментальной части; в знаменателе — время перемешивания при комнатной температуре.

** 0.5 г/дл раствора в CHCl₃ (ПУ-1—ПУ-4), насыщенного раствора в ДМФА. (ПУ-5—ПУ-8) и 0.5 г/дл раствора в ДМФА (ПУ-9—ПУ-12).

*** 50°C.

**** Температура выдержки 100°C.

По методике А реакцию с участием ИФДИ вели в хлороформе; пиридин (Ру) использовали в качестве катализатора, и получали полимер ПУ-1 с высоким выходом и приведенной вязкостью

0.04 дл/г. По методике Б реакцию осуществляли в растворителе и выдерживали 12 ч. Полимер ПУ-2 был получен с невысоким выходом и обладал приведенной вязкостью 0.06 дл/г. По методу В

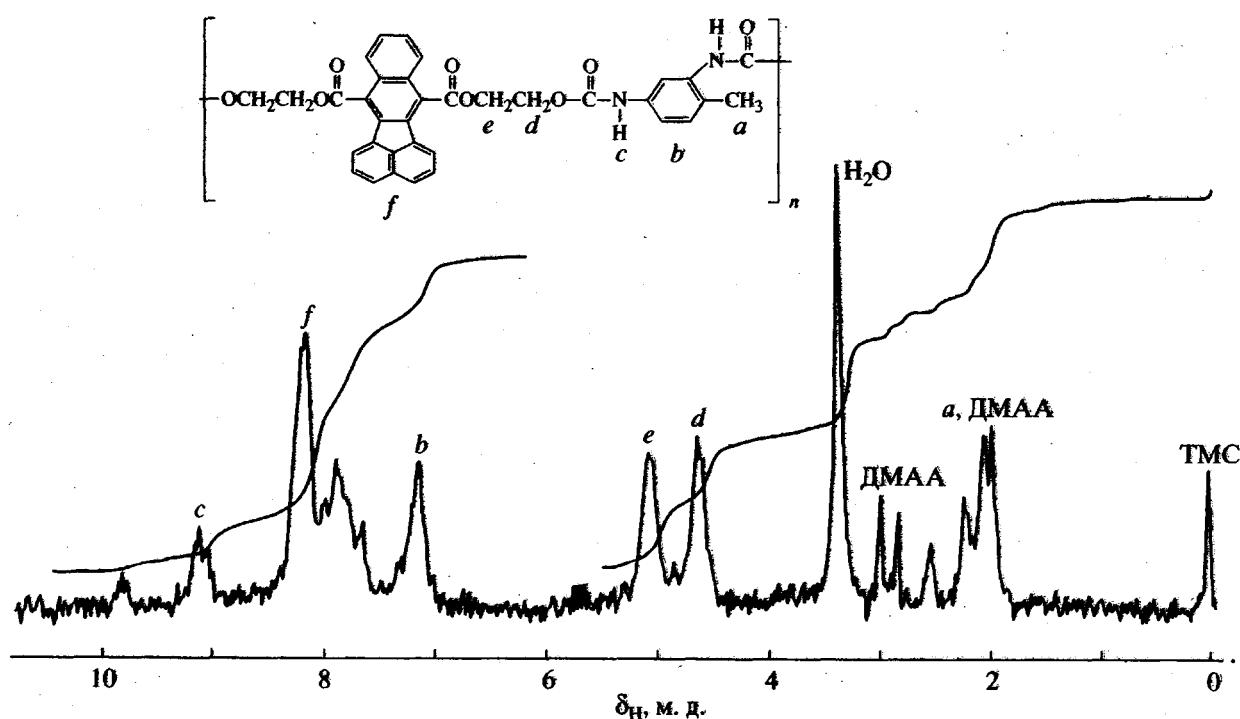


Рис. 1. ПМР спектр ПУ-12 (90 МГц).

Таблица 2. Растворимость некоторых ПУ в различных растворителях*

Растворитель	Растворимость		
	ПУ-1	ПУ-5	ПУ-9
ДМАА	+	+	+
ДМСО	+	+	+
ДМФА	+	+	+
Метанол	-	-	-
Изопропанол	-	-	-
ТГФ	+	-	-
CHCl ₃	+	+	-
Ацетон	+	-	-
Эфир	-	-	-
Диоксан	+	+	-
Py	+	+	+
Этилацетат	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-

* Концентрация, 5 мг/мл; + растворим в течение 1 ч при комнатной температуре; ++ слабо растворим; - не растворим совсем даже при 100°C.

Таблица 3. Спектры поглощения (E_x) и испускания (E_m) некоторых полиуретанов

Полиуретан	Растворитель	λ_{E_x} , нм	λ_{E_m} , нм
ПУ-1	CHCl ₃	265.5, 291.7, 304.7, 316.6, 346.4, 361.9, 380.9, 404.7	(λ_{E_x} , = 315.6 нм) 416.7, 440.5, 466.6
ПУ-5	ДМФА	277.4, 288.3, 303.5, 315.1, 345.3, 361.6, 380.2, 402.3	(λ_{E_x} , = 314.8 нм) 411.9, 433.3, 459.5
ПУ-9	ДМФА	278.4, 289.3, 304.5, 314.8, 345.3, 361.6, 381.6, 403.6	(λ_{E_x} , = 314.8 нм) 408.8, 434.4, 460.5

реакцию вели в диоксане в отсутствие катализатора; полимер ПУ-3 получен с невысоким выходом и приведенной вязкостью 0.17 дL/g. По методике Г (хлороформ, триэтиламина в качестве катализатора) выход полимера ПУ-4 был невысок, как и приведенная вязкость (табл. 1). ИК-спектры полимеров ПУ-1–ПУ-4 показывают интенсивные пики в области 3350 см⁻¹ для связей N–H и O–H (концевые группы), в области 2900 см⁻¹ – для C–H алифатических связей, в области 2250 см⁻¹ – для изоцианатных групп (концевые), в области 1720 см⁻¹ – для карбонильных связей.

Взаимодействие БГБФ с ГМДИ было осуществлено в четырех условиях (табл. 1). Максимальное значение приведенной вязкости 0.09 дL/g; столь невысокое значение $\eta_{\text{прив}}$ обусловлено тем, что более высокомолекулярные фракции нерастворимы.

ИК-спектры полимеров ПУ-5–ПУ-8 подтвердили структуры конечных полиуретанов.

В случае реакции ТДИ и БГБФ при разных условиях ее осуществления достигаются более высокие выходы полимеров (90%) и значение приведенной вязкости (0.28 дL/g). ИК-спектры полимеров ПУ-10–ПУ-12 подтвердили их строение. В этом случае ИК-спектр не содержит пиков изоцианатных концевых групп, что обусловлено высокой реакционной способностью ароматического изоцианата по отношению к влаге воздуха. ПМР-спектр ПУ-12 (рис. 1) типичен для полиуретанов. Данные элементного анализа расходятся с теоретическими расчетами. Эти различия возникли из-за наличия концевых изоцианатных групп в полимерной цепи и наличия остатков ДМАА в полимере, который не был удален в процессе очистки. Все полученные полимеры имеют желтую окраску и растворимы в таких растворителях, как хлороформ, диоксан, ДМАА, ДМСО, ДМФА, ТГФ и не растворимы в метаноле, изопропаноле и неполярных растворителях (табл. 2). При растворении в ДМФА, ТГФ или хлороформе обнаруживалось интенсивное фиолетовое свечение.

Данные спектров поглощения и эмиссионных спектров для некоторых полимеров представлены в табл. 3. Для получения эмиссионных спектров растворы полимеров в CHCl₃ (ПУ-1), ДМФА (ПУ-5, ПУ-9) возбуждали при длине волн 315.6 и 314.8 нм соответственно.

УФ- и флуоресцентное возбуждение и данные эмиссионных спектров для БГБФ были изучены и опубликованы ранее [21]. Эти данные важны для изучения окружающей среды.

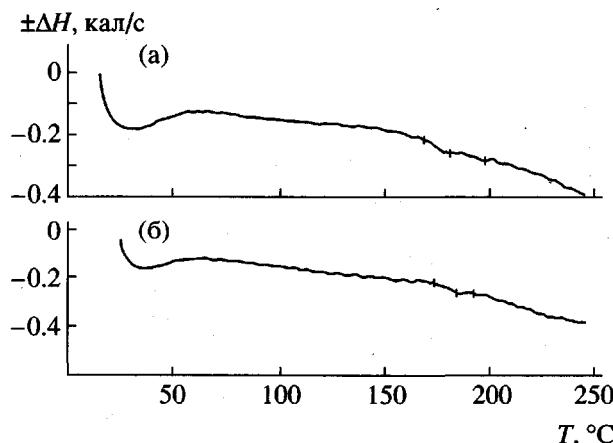


Рис. 2. ДСК-кривые ПУ-2 (а) и ПУ-10 (б).

Кривые ДСК ПУ-2 и ПУ-10 приведены на рис. 2. Для ПУ-2 обнаруживается эндотермический пик с максимумом 198°C, а для ПУ-10 – при 191°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ulrich H.* Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 1983. Ch. 23. P. 576.
2. *Wiersum V.E.* // Janssen Chimica Acta. 1992. V. 10. P. 3.
3. *Mallakpour S.E., Nasr-Isfahani H.* // Org. Prep. Pro. Int. 1996. V. 28. P. 691.
4. *Mallakpour S.E.* // Iranian J. Polym. Sci. Techn. 1993. V. 2. P. 90.
5. *Mallakpour S.E., Hajiheidari D.* // Iranian Polym. J. Sci. Techn. 1995. V. 4. P. 2.
6. *Fomine S., Pineda A., Ogawa T., Perez R., Sotelo M.* // Polym. J. 1995. V. 27. P. 712.
7. *Tiencopatchev M., Fomine S., Miranda E., Fomina L., Ogawa T.* // Polym. J. 1995. V. 27. P. 1173.
8. *Fomine S., Fomina L., Quiroz H., Mendez J.M., Ogawa T.* // Polym. J. 1995. V. 27. P. 1085.
9. *Wachsman E.D., Frank C.* // Polymer. 1988. V. 29. P. 1191.
10. *Simenesci C., Grigoras M.* // Acad. Repub. Soc. Rom. Met Sect. 1984. V. 7. P. 51.
11. *Mallakpour S.E., Rafiemanzelat F.* // Iranian Polym. J. 1998. V. 7. P. 23.

New Polyurethanes with Benzo[k]fluoranthene Moieties

Shadpour E. Mallakpour and Fatemeh Rafiemanzelat

Organic Polymer Chemistry Research Laboratory, College of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156, I.R. Iran

Abstract—New polyurethanes bearing benzo[k]fluoranthene moieties in the main chain were synthesized by the reaction of 7,12-bis(2-hydroxyethyl)benzo[k]fluoranthene with hexamethylene-, isophorone, or tolylene 2,4-diisocyanates. The reaction was carried out without a catalyst in the presence of triethylamine or pyridine; chloroform or the mixtures of DMAA with chloroform or dioxane were used as solvents. The resulting polyurethanes exhibit high fluorescent activity and can be used as photoactive tracers.