

СИНТЕЗ И ПАРАМЕТРЫ НОВОГО АЗОКАРБАМАТА

Джураева Шохиста Дилмурадовна

Кимё йўналиши бўйича фалсафа доктори, доцент, Каршинский инженерно-экономический институт, факультет «Технология», кафедры «Общая химия», г. Карши

ARTICLE INFO.

Ключевые слова: азосоединения, азокарбамад, бис-азокарбамад, изоцианат, азо-фенол, диизоцианат, диметилформаид, азокраситель, нуклеофильного реакция, бис-азо-фенолов-карбаматов.

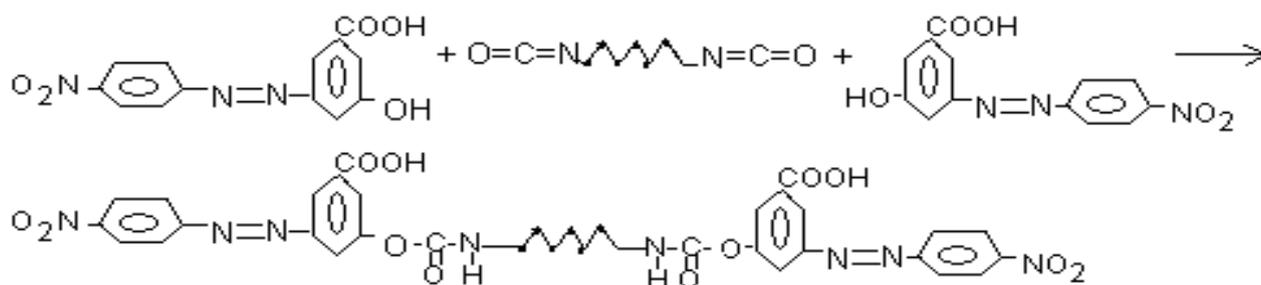
Аннотация

Разработана способа синтеза N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-ило)карбамата] и изучена его физико-химические параметры.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2023 LWAB.

Многочисленные исследования в области производных азосоединений и азокарбаматов, проводимых в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями. С этой точки зрения, производные азосоединений представляют несомненный интерес как вещества, обладающие технической и биологической активностью. Они успешно применяются почти во всех отраслях экономики, в частности, в технике, в химической и фармацевтической промышленности для окрашивания природных, синтетических полимеров, волокон, а также для крашения таблеток. [1-4]. Кроме того, азокарбаматы применялись в качестве фунгицидных средств для обработки текстиля, кожи шкур, мехов, а также в составе моющих и чистящих средств. Этот список может быть продолжен, так как область применения производных азокарбаматов и полиуретанов широко. Поэтому поиск и синтез, а также технологии получения производных бис-азокарбаматов являются актуальной задачей современной органической химии и органического синтеза.

В связи с этим нами продолжены ранее проводимые исследования в области синтеза новых производных бис-азокарбаматов и изучение их химических свойств. Так взаимодействием, 4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3' с диизоцианатом были получены производного бис-азоцикло-карбамата по следующей схеме реакции:

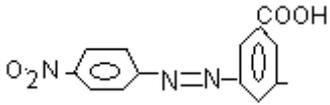


I

Взаимодействие диизоцианата с 4-нитрофенол-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-ом проводилось при мольном соотношении реагентов 1:2 при температуре 28-34⁰С в течение 3,5 часов. В результате реакции образуется N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-ило) - карбамат] (I), представляющих собой окрашенной высокоплавный порошок, труднорастворимый в воде и других доступных органических растворителях, что подтверждает наличие двух (-NHCOO) карбаматных, а также полиуглеводородов алифатического, с замещенными ароматического рядов.

Физико-химические параметры полученного азокрасителя приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры производного бис-азокарбамата
R'-OOCNH-R-NHCOOR'

R'-	-R-	Вых %	Т.пл °С	R _f	Вычес	Брутто Формула	Найд. %	M _M
					., %		N	
	- (CH ₂) ₆ -	92,7	296-297	0,74	15,09	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₁₂	14,83	742

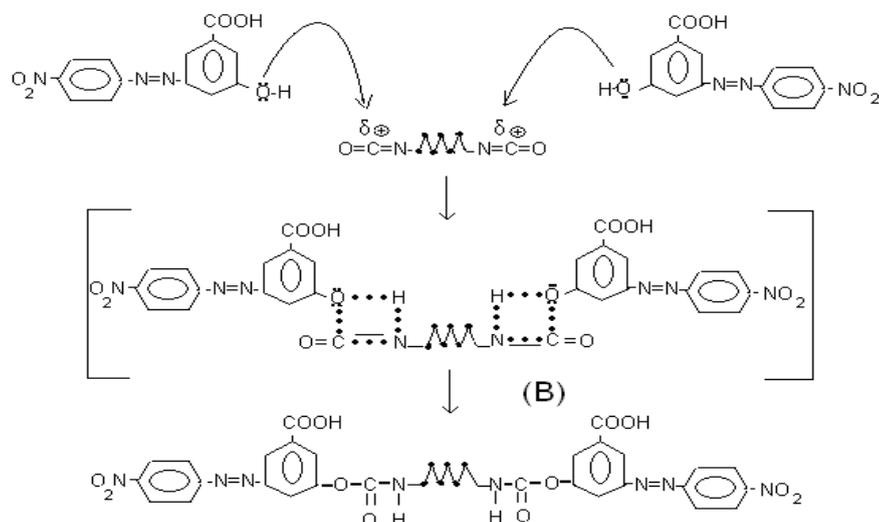
Для доказательства строения полученного азокрасителя, кроме элементного анализа, сняты ИК-спектры (Таблица 2)

Таблица 2. ИК- спектры производного азо-соединений

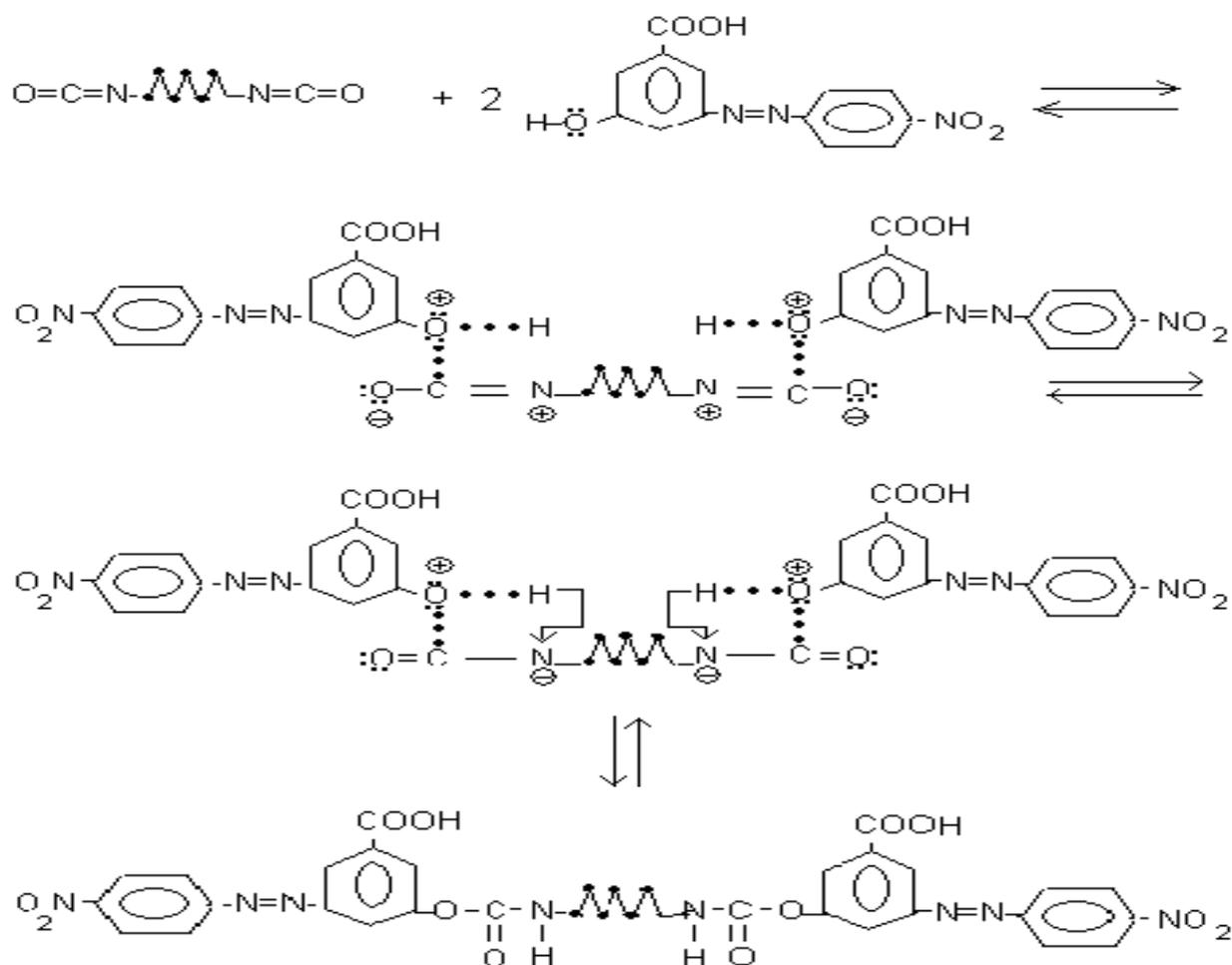
№	ИК - спектр, v, см ⁻¹							
	-CH ₂ -	-N- H	-C=O	-N-C-O- H O	-(CH ₂) ₆ -	Аромат. кольца	-N-CH ₂ - H	-N=N-
I	2866	3294	1692	1610-1550	720-756	1572	1441	1582-1560

В ИК - спектре наблюдаются полосы поглощения для всех характерных групп связей.

На основе наших предположений и литературных [5-7] экспериментальных данных вероятный механизм взаимодействия -H \ddot{O} - групп 4-нитрофенил-азо-3'-карбокси-5'-гидроксифенила с диизоцианатом можно представить следующей схемой:

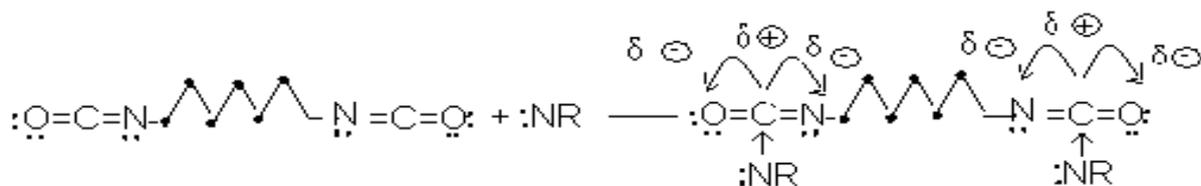


С увеличением нуклеофильности $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ групп (в присутствии ТЭА или Ру) скорости присоединения и выходы конечных продуктов возрастают, с уменьшением основности возрастанием стерических факторов радикалов скорости выхода конечных продуктов немного падают. Ещё в другом предполагаемой схеме реакции $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ производного азофенола с ГМДИ можно представить путь реакции нуклеофильного присоединения (A_N)- азофенол-диизоцианат: предварительное обратимое присоединение диизоцианата к $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ -азофенола с образованием промежуточного комплекса (В) ионной структуры с дальнейшим мономолекулярным превращением его в бис-карбамату путем протонной перегруппировки:



Так как в нашем случае реакция между диизоцианатом и гидроксидом азо-фенолом протекает в присутствии растворителя, в частности в среде диметилформамида, то, по видимому, здесь существенную роль в действии растворителя на скорость реакции гидроксила с диизоцианатом играет, помимо полярности, специфические взаимодействия молекул растворителя с молекулами азо-фенола и диизоцианата. Как правило, наличие этого взаимодействия к активации молекул реагентов, так как ДМФА играет роль не только растворителя, но и катализатора. Многие авторы объясняют действия катализатора наличием комплексообразования, однако недостаточно предположить, что катализатор даёт комплекс с одним реагентом. В нашем случае механизм реакции образования бис-азокарбаматов представляется нам следующим образом. Взаимодействия диизоцианата, гидроксила азофенола и ДМФА происходит одновременно и синхронно:

1. Образуется донорно-акцепторный комплекс (В) между диизоцианатом и диметилформамидами ($:\text{NR}$):



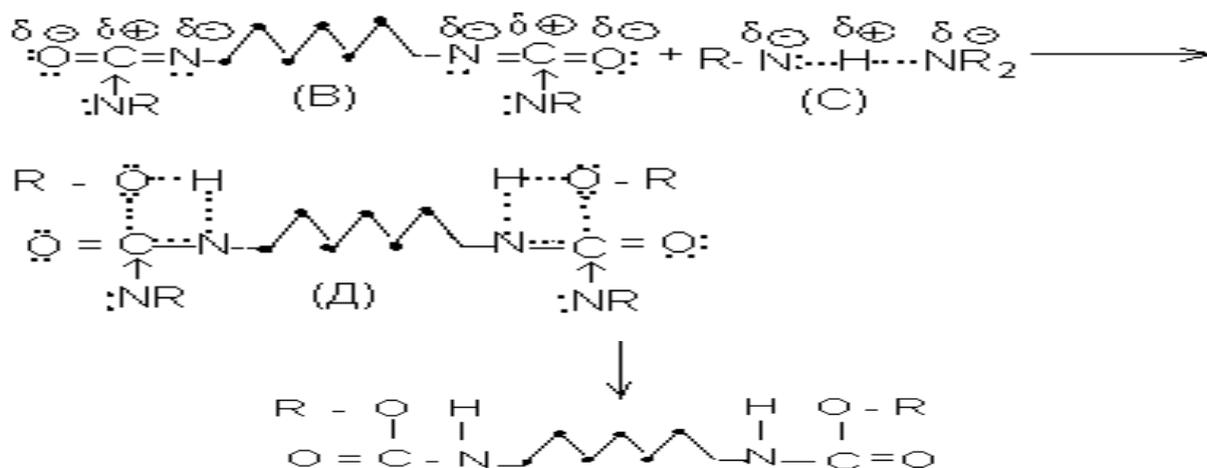
(B)

2. Образуется комплекс (C) между гидроксилом азо-фенола и диметилформамидом за счет донорно-акцепторной связи:



(C)

3. Взаимодействие (B) и (C) приводит к образованию четырехчленного активированного комплекса (D), переходящего в производное бис-азо-фенолов-карбаматов.



Здесь: RN:- диметилформамид; R-OH- замещенный азо-фенол.

При таком механизме основным результатом взаимодействия производного азофенола с диметилформамидом, оказывающим ускоряющее действие на реакцию, является, по-видимому, активация $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ группы азофенола. Во-первых, возрастает дипольный момент связи за счет перераспределения электронной плотности при образовании связи донорно-акцепторного типа между азотом ДМФА и атомом водорода $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$; во-вторых, происходит удлинение $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ связи из-за уменьшения плотности облака валентных электронов. В отличие от некаталитической реакции результатом взаимодействия комплексов (B) и (C) является образование четырехчленного активированного комплекса (D), где на первом этапе происходит электрофильная атака азота изоцианата кислым водородом комплекса производного азофенол-катализатор с предварительным образованием водородной связи. Во-втором этапе вследствие конкурентной нуклеофильной атаки кислородом азо-фенола углерода изоцианата образуется временная связь между кислородом и углеродом. По ходу перехода комплекса (D) к устойчивому состоянию осуществляется разрыв донорно-акцепторных связей в комплексах азофенол- катализатор, диизоцианат- катализатор и водородная связь между азотом и водородом переходит в ковалентной связи C-N. Так как $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ группы выступают в реакции по отношению к гидроксилу азофенола как электрофильно (атома углерода) – нуклеофильный (атома кислорода) реагент, то следует, что нуклеофильный характер присоединения гидроксила к изоцианату в зависимости от условий проведения реакции может быть выражен в большей или меньшей степени. Это, несомненно, является следствием двойственной природы реакционного

центра изоцианата, способного к присоединению как электродонорного атома к углероду, так и электроноакцепторного атома к азоту $-N=C=O$ группы.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Motile Magati, Saniere Laurens, Nicolai Eric, Polin Domineque. Получение арилкарбаматов, применение и использование. //Заявка Франции № 2843750, МПК ⁷ С 07 Д 405 /12; заявл. 03.03.1999; опубл. 27.02.2004.
2. Баркан Я.Г. Органическая химия. Москва, «Высшая школа», 1973, с.447.
3. Asa Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shingi. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate // Пат. США. № 6204409; МПК ⁷ С 07 С 27/20; заявл. 03.03.1999; опубл. 20.03.2001.
4. Кано Такэси, Вага Сюити. Антифоулинговое средство, предупреждающее загрязнение стекол и метау очистки стекол. // заявка Японии № 1301536; МПК ⁷ С 03 С 17/ 32; С 08 С, 18/66; заявл. 30.05.1988; опубл. 15.12.1989.
5. Вязьмин С.Ю., Березина С.Е., Ремизова Л.А., Дамнин И.Н., Гляйтер Р. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматные группы и изучение их свойств. //Ж. орган. химия, 2002, т. 38, №6, С.817-829.
6. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Эффективный, перспективный, рентабельный простой метод синтеза производного нового красителя ИАА-14. // Труды РНТК Молодых ученых, Ташкент, 2010, т. 1, С.135-137.
7. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Синтез нового производного бис-карбамата азокрасителя тимола и его предполагаемый механизм образования // Труды РНТК Молодых ученых, Ташкент, 2010, т. 1, С. 132-134.