

СИНТЕЗ НОВОГО БИС-АЗОКАРБАМАТА И ЕГО ПАРАМЕТРЫ

Джураева Шохиста Дилмурадовна

*старший преподаватель,
Каршинский инженерно-экономический институт, факультет «Технология», кафедра «Химия»,
Республика Узбекистан, г. Карши*

Хидирова Зулхумор Ураловна

*старший преподаватель,
Каршинский инженерно-экономический институт, факультет «Технология», кафедра «Химия»,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: enegma-10@inbox.ru*

THE SYNTHESIS OF BIS-AZOCARBAMATE AND ITS PARAMETERS

Shokhista Jurayeva

*Senior Lecturer, Karshi Engineering Economic Institute, "Technology" Department, "Chemistry" Chair,
Uzbekistan, Karshi*

Zulkhumor Hidirova

*Senior Lecturer, Karshi Engineering Economic Institute, "Technology" Department, "Chemistry" Chair,
Uzbekistan, Karshi*

АННОТАЦИЯ

В статье отражены исследования по разработке способа синтеза N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбоксо-3'-ило) карбамата] и изучены его физико-химические параметры.

ABSTRACT

The article reflects research on the development of a method for the synthesis of N, N'-hexamethylene bis [(4-nitrophenyl-azo-5'-hydroxyphenyl-carboxy-3'-yl) carbamate], and its physical-chemical parameters are studied.

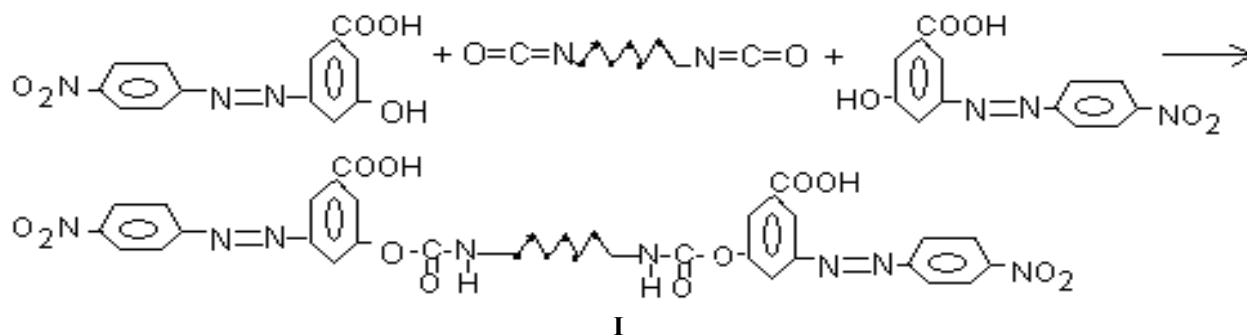
Ключевые слова: азосоединения, азокарбамад, бис-азокарбамад изоцианат, азофенол, диизоцианат, диметилформамид, азокраситель, нуклеофильного реакция, бис-азофенолов-карбаматов.

Keywords: azo compounds; azocarbamad; bis-azocarbamad isocyanate; azo-phenol; diisocyanate; dimethylformamide; azoic dye; nucleophilic reaction; bis-azo-phenol-carbamates.

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, обладающего 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 [7, 1, 6, 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 широкая. 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-карбоксо-3' с диизоцианатом были получены производные бис-азоциклокарбамата по следующей схеме реакции:



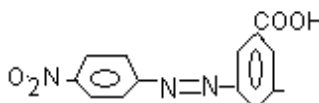
Взаимодействие диизоцианата с 4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-илом проводилось при мольном соотношении реагентов 1:2 при температуре 28–34 °С в течение 3,5 часа. В результате реакции образуется N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-ило)-карбамат] (I), представляющий собой окрашенный

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 табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры производного бис-азокарбамата R'-OOCNH-R-NHCOOR'

R'-	-R-	Вых. %	Т. пл. °С	R _f	Вычис., %	Брутто Формула	Найд. %	M _m
					N		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 (табл. 2)

Таблица 2.

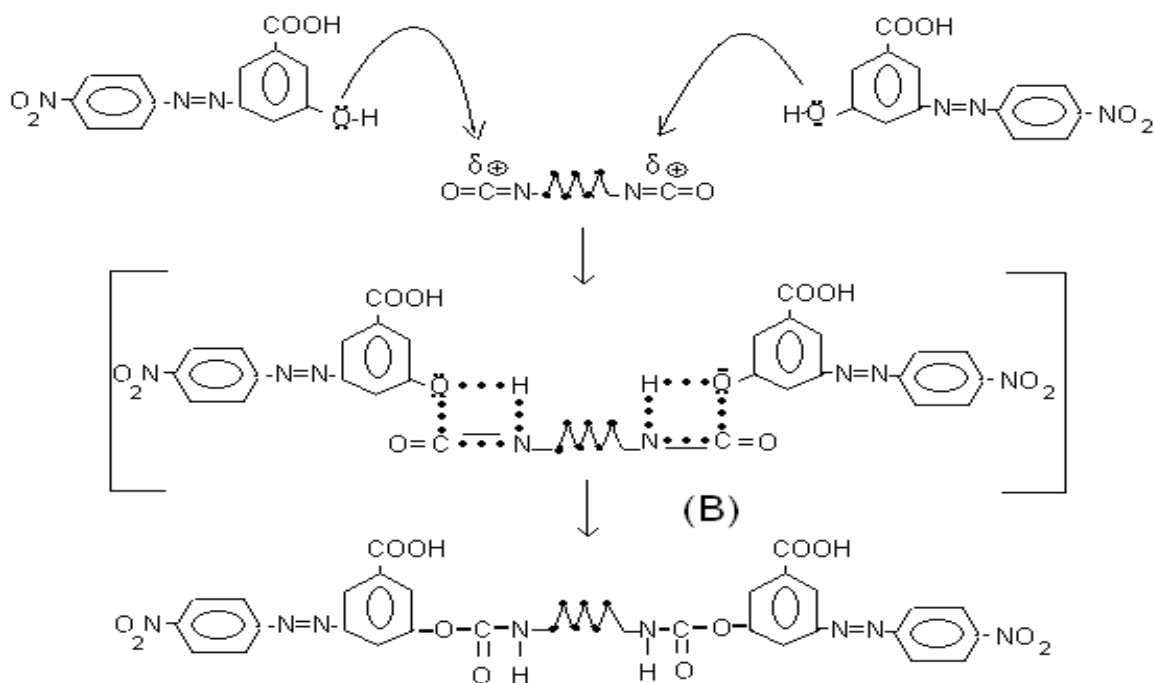
ИК-спектры производного азо-соединений

№	ИК-спектр, ν, см ⁻¹							
	-CH ₂ -				-(CH ₂) ₆ -	Аромат. кольца		-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.

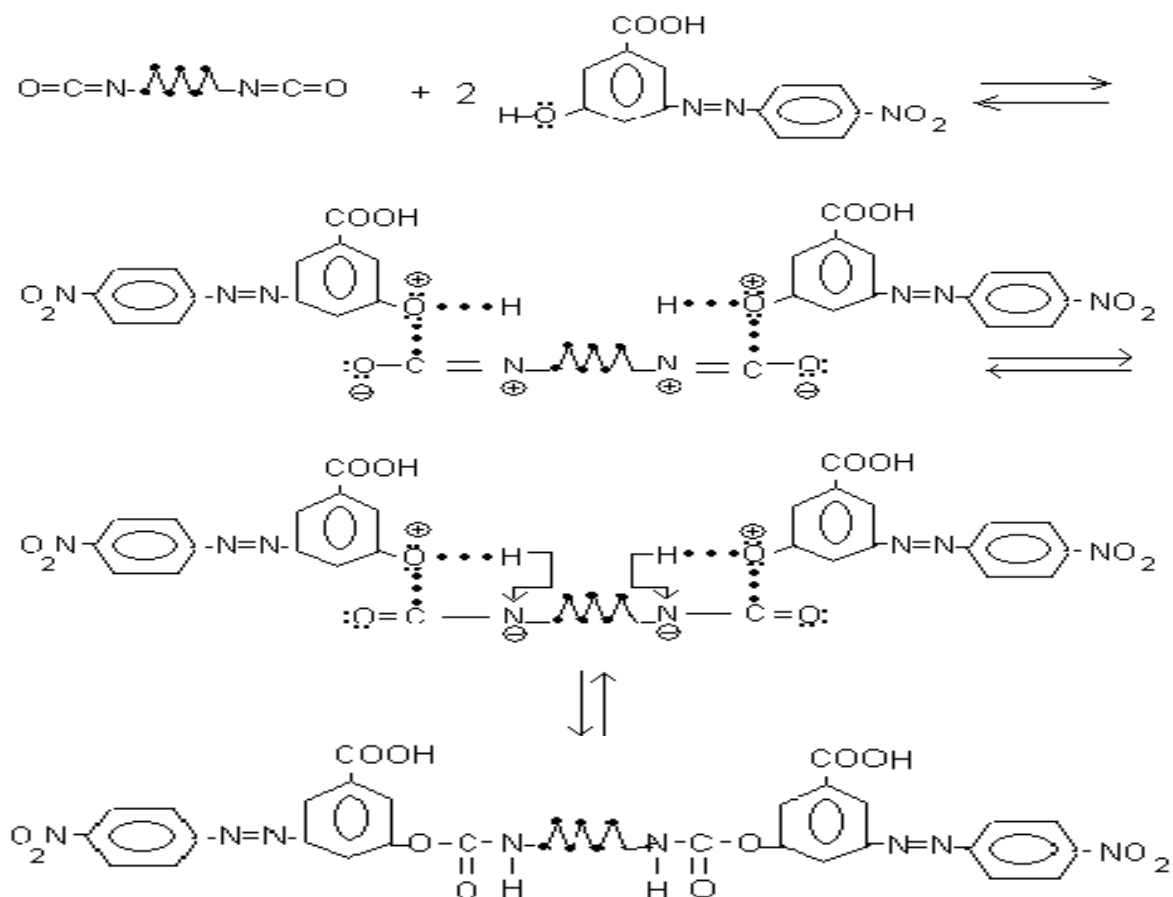
На основе наших предположений и литературных [5, 3, 2] экспериментальных данных вероятный

механизм взаимодействия $\text{-N}\ddot{\text{O}}\text{-}$ 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 Р_у) скорости присоединения и выходы конечных продуктов возрастают, с уменьшением основности возрастанием стерических факторов радикалов скорости выхода конечных продуктов немного падают. Еще в другой предполагаемой схеме реакции $\text{-H}\ddot{\text{O}}^-$ производного азофенола с

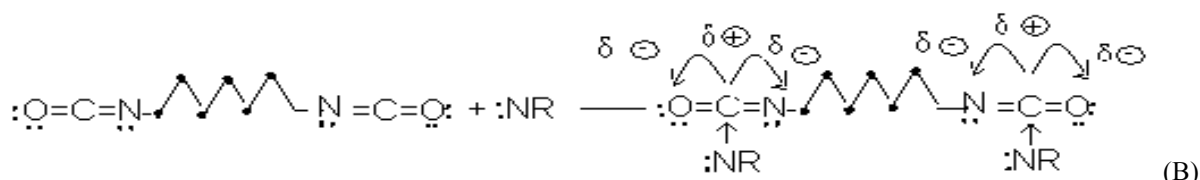
ГМДИ можно представить путь реакции нуклеофильного присоединения (A_N)- азофенол-диизоцианат: предварительное обратимое присоединение диизоцианата к $\text{-H}\ddot{\text{O}}^-$ -азофенола с образованием промежуточного комплекса (В) ионной структуры с дальнейшим мономолекулярным превращением его в бис-карбамату путем протонной перегруппировки:



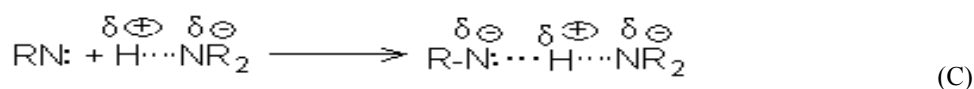
Так как в нашем случае реакция между диизоцианатами и гидроксильной группой азофенола протекает в присутствии растворителя, в частности в среде диметилформамида, то, по-видимому, здесь существенную роль в действии растворителя на скорость реакции гидроксильной группы с диизоцианатом играют, помимо полярности, специфические взаимодействия молекул растворителя с молекулами азофенола 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 дает комплекс с одним реагентом. В нашем случае механизм реакции образования бис-азокарбаматов представляется нам следующим образом. Взаимодействие диизоцианата, гидроксильной группы азофенола и ДМФА происходит одновременно и синхронно.

I. Образуется донорно-акцепторный комплекс (B) между диизоцианатом и диметилформамидом (:NR):

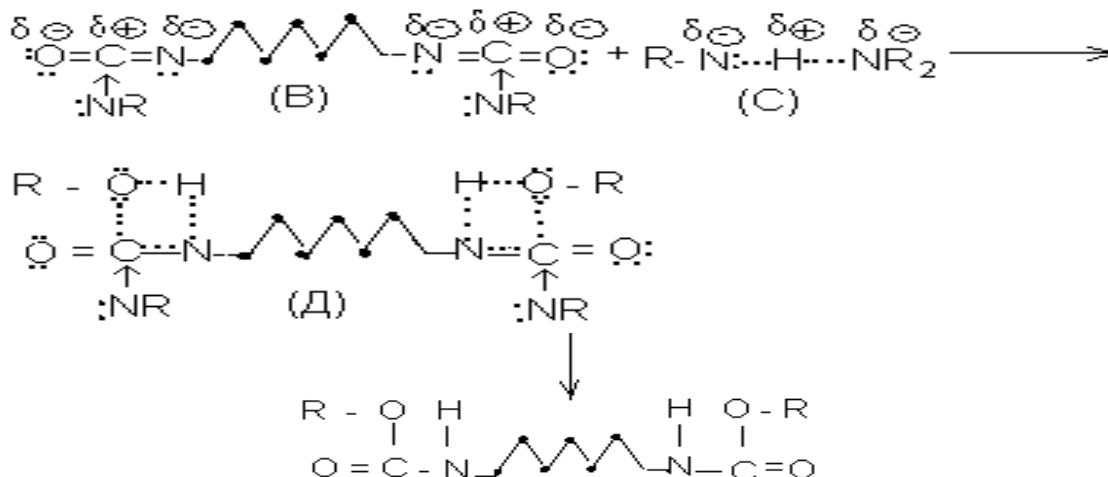


II. Образуется комплекс (C) между гидроксильной группой азофенола и диметилформамидом за счет донорно-акцепторной связи:



III. Взаимодействие (B) и (C) приводит к образованию четырехчленного активированного комплекса

(D), переходящего в производное бис-азофенол-карбаматов.



Здесь: RN: – диметилформамид; R-OH – замещенный азофенол.

При таком механизме основным результатом взаимодействия производного азофенола с диметилформамидом, оказывающим ускоряющее действие на реакцию, является, по-видимому, активация $\text{-H}\ddot{\text{O}}\text{-}$ 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 $\text{-H}\ddot{\text{O}}\text{-}$; во-вторых, происходит удлинение $\text{-H}\ddot{\text{O}}\text{-}$ 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 кислородом водорода комплекса производного азофенол-катализатора с предварительным образованием водородной связи. На втором этапе вследствие конкурентной нуклеофильной атаки кислородом азофенола 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 -N=C=O -группы выступают в реакции по отношению к гидроксильной группе 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, яв-

ляется следствием двойственной природы реакционного центра изоцианата, способного к присоединению как электронодонорного атома к углероду, так и электроноакцепторного атома к азоту –N=C=O- группы.

Список литературы:

1. Баркан Я.Г. Органическая химия. – М. : Высшая школа, 1973. – С. 447.
2. 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.
3. 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.
4. Кано Такэси, Вага Сюити. Антифоулинговое средство, предупреждающее загрязнение стекол и метая очистки стекол // Заявка Японии № 1301536; опубл. 15.12.1989.
5. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматные группы и изучение их свойств / С.Ю. Вязьмин, С.Е. Березина, Л.А. Ремизова, И.Н. Дамнин [и др.] // Орган. химия. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 817–829.
6. Asa Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shingi. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate // Патент США. № 6204409; опубл. 20.03.2001.
7. Motile Magati, Saniere Laurens, Nicolai Eric, Polin Domineque. Получение арилкарбаматов, применение и использование // Заявка Франции № 2843750; опубл. 27.02.2004.