

УДК 547.491:547.891

Е.С. Диденко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

ПУТИ БЛОКИРОВАНИЯ О-ТОЛИЛИЗОЦИАНАТА КАПРОЛАКТАМОМ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Взаимодействием орто-толилизацианата с ϵ -капролактамом получен N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамид (блокированный о-толилизацианат). Оценено влияние условий проведения реакции (в массе или в растворе) на чистоту продукта и его термические свойства. Изучено структуру полученного продукта методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии и установлено температуру деблокировки блокированного о-толилизацианата методом термогравиметрии. Появление новых полос поглощения валентных колебаний C=O связи при 1710 см^{-1} и деформационных колебаний связи N–H при 1550 см^{-1} , а также отсутствие полосы деформационных колебаний –NCO группы при 2275 см^{-1} в ИК-спектрах продукта свидетельствует о прохождении реакции блокирования о-толилизацианата ϵ -капролактамом как в растворе, так и в массе с образованием N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамида. Спектры ЯМР ^1H продукта совпадают. Выход продукта, полученного в массе составляет 80–85%, а при блокировке в растворе – более 95%. Температура термической диссоциации блокированного о-толилизацианата лежит в интервале температур $110\text{--}120^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: блокированный о-толилизацианат, ϵ -капролактамы, термоокислительная деструкция.

Введение

Химические реагенты, способные при определенных условиях (например, при повышении температуры) высвобождать реакционно-способные функциональные группы – латентные реагенты, представляют интерес как при проведении многостадийного синтеза в активных средах, так и для повышения селективнос-

ти основной реакции в химических процессах, сопровождающихся побочными реакциями [1–4].

Изоцианаты – RNCN – высоко реакционно-способные вещества, которые широко применяются в химическом синтезе, особенно в органическом синтезе и модификации полимерных соединений. Высокая реакционная способ-

ность и токсичность изоцианатов предъявляет повышенные требования к условиям проведения синтеза, к стабильности реагентов и к их безопасности при хранении. Использование изоцианатов в латентной форме, т.н. блокированных изоцианатов, существенно упрощает проведение реакций при их участии.

Блокированные изоцианаты получают в результате их взаимодействия с соединениями, содержащими активный водород (фенол, гидросиламин, пирокатехин, капролактан, дифениламин и др.). В процессе реакции образуется продукт с ограниченной термической стойкостью. Замена изоцианатных соединений на их блокированные аналоги позволяет устранить токсическое действие изоцианатов, усовершенствовать технологичность использования и переработки материалов, получить новые материалы с определенным комплексом свойств, например материалы стойкие к высоким температурам [5–7].

Из описанных в литературе способов блокирования изоцианатов наиболее распространено проведение реакции в растворе. Современной тенденцией является проведение реакций в условиях, которые будут исключать влияние третьего компонента – растворителя, как на протекание реакции, так и на технологическую простоту и экологическую безопасность процесса (например, в массе [8]). Каждый из этих способов может иметь свои преимущества и недостатки.

Важной характеристикой блокированных изоцианатов являются их термические свойства. Из литературных данных [4] известно, что температура деблокировки ароматических блокированных изоцианатов ниже чем у алифатических. Влияние положения заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность таких соединений неоднозначно. Например, метильный заместитель в орто-положении замедляет реакцию по изоцианатной группе [9]. Однако, как отмечено в обзоре [4] о-толилизотиоцианат, блокированный фенолом реагирует с 1,3-диаминопропаном быстрее чем фенилизотиоцианат, блокированный фенолом [4]. Также, толуиленидиозотиоцианат, блокированный диметилкетоксимом в орто-положении, вступает в реакцию с н-бутиламином и метанолом быстрее чем параизомер. Данные об орто-замещенных моноизоцианатах, блокированных ε-капролактамом, в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена получению в различных условиях N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамид – о-толилизотиоцианата (о-ТИЦ), блокированного ε-капролактамом (о-ТИЦб) и изучению влияния условий проведения реакции (в массе или в растворе) на чис-

лоту продукта, а также его на термические характеристики.

Экспериментальная часть

О-толилизотиоцианат (“SIGMA”) перегоняли под вакуумом перед использованием, ε-капролактан (ПАО “Азот”), сушили под вакуумом при температуре 50°C в течение 6 ч; никель (II) ацетилацетонат «ч.д.а.» (Черкасский завод химреактив). н-Гептан (“SIGMA”), использованный в качестве растворителя, сушили над металлическим натрием и перегоняли перед использованием.

Получение N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамид в массе. Реакцию в массе проводили в трехгорлом реакторе оснащенном мешалкой и термометром путем совмещения в атмосфере осушенного инертного газа расчетных количеств (навесок) предварительно нагретого до 60°C о-ТИЦ V= л и расплава блокирующего агента m= г (комплекса “ε-капролактан-хелатное соединение металла” в избытке ε-капролактама [9]). Реакцию проводили при перемешивании смеси при 90°C на протяжении 4 ч. В качестве хелатного соединения металла использовали никель(II) ацетилацетонат. Полученный продукт имеет вид бледно-желтого порошка с температурой плавления 76–78°C.

Получение N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамид в растворе. В трехгорлую колбу оснащенную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником поместили навеску ε-капролактамом m= г и гептан V= л. При температуре 70°C ε-капролактан растворяется в гептане. В полученный раствор вводили каталитическое количество (0,01 мас.%) ацетилацетоната никеля. После чего добавляли навеску о-толилизотиоцианата V= л. Длительность реакции – 4 ч. Реакцию проводили в атмосфере осушенного аргона. Соотношение реагентов соответствует стехиометрии реакции. Продукт реакции выпадает в осадок, который промывали гептаном и сушили в вакууме при 60°C. Полученный продукт имеет вид порошка бледно-желтого цвета с температурой плавления 81–83°C.

На рис. 1 представлено схему реакции получения блокированного о-ТИЦ.

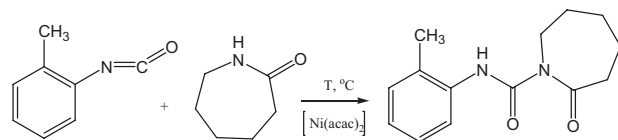


Рис. 1. Схема реакции получения N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамид

Температуру плавления полученных продуктов определяли капиллярным методом.

Строение полученных продуктов доказывали методом ИК и ЯМР ¹H спектроскопии

(рис. 2, 3, соответственно).

ИК-спектры для *o*-ТИЦ и полученного продукта регистрировали на приборе TENSOR 37 “Bruker” в области волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹ при комнатной температуре в таблетках КВг.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Varian GEMINI 2000 с частотой резонанса протонов 400 МГц при температуре 293 К в растворе диметилсульфоксида (ДМСО). ЯМР ¹H спектры записаны с шириной спектрального окна 8000 Гц и количеством точек 32000.

Температуру деблокировки *o*-ТИЦб [10] и его термоокислительную деструкцию исследовали методом термогравиметрии.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Derivatograph Q–1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в интервале температур от 20 до 70°C в атмосфере воздуха с одновременным удалением газообразных продуктов деструкции. Среднее число сжигания составляла 10 град/мин. Масса образцов – 50 мг.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным результатам колебательные спектры *o*-ТИЦб, полученного двумя способами, являются идентичными. На рис. 2 представлены *o*-толилизотиоцианата и N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамида полученного в массе. Из приведенных ИК-спектров видно, что в спектре заблокированного *o*-ТИЦ отсутствует интенсивная характеристическая полоса поглощения деформационных колебаний –NCO группы (при 2275 см⁻¹), наблюдавшаяся в ИК-спектре *o*-ТИЦ. В то же время ИК-спектр N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамида имеет полосы поглощения валентных колебаний C=O связи при 1710 см⁻¹ и деформационных колебаний связи N-H при 1550 см⁻¹

которые отсутствуют в *o*-ТИЦ. Такие изменения свидетельствует о прохождении реакции по изоцианатной группе и образовании новой связи –NH–CO–.

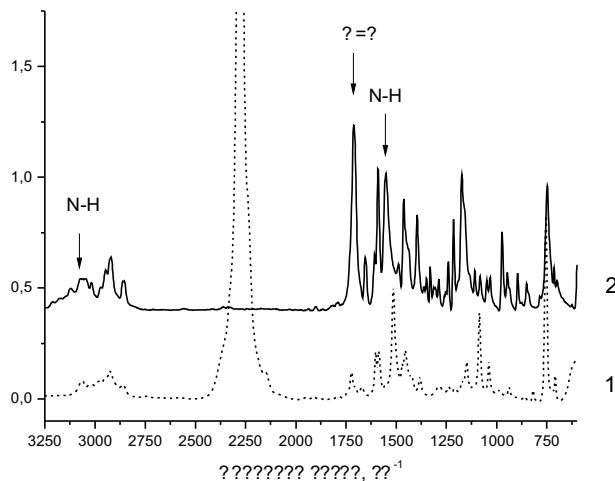


Рис. 2. ИК-спектр *o*-толилизотиоцианата (1) и N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамида полученного в массе (2)

Данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии подтверждаются результатами ЯМР ¹H спектроскопии.

Спектры ЯМР ¹H (рис. 3) *o*-ТИЦб, полученного двумя способами также совпадают. Они содержат синглет в области 11,4–11,4 м.д. отвечающий протону (b) группы –NH–CO–. В области 6,95–7,95 м.д. химические сдвиги в ¹H ЯМР спектрах заблокированного ϵ -капролактамом *o*-ТИЦ отвечают ароматическим протонам. Синглет с положением 2,24 м.д. соответствует трем протонам (a) метильной группы. В областях 3,9–

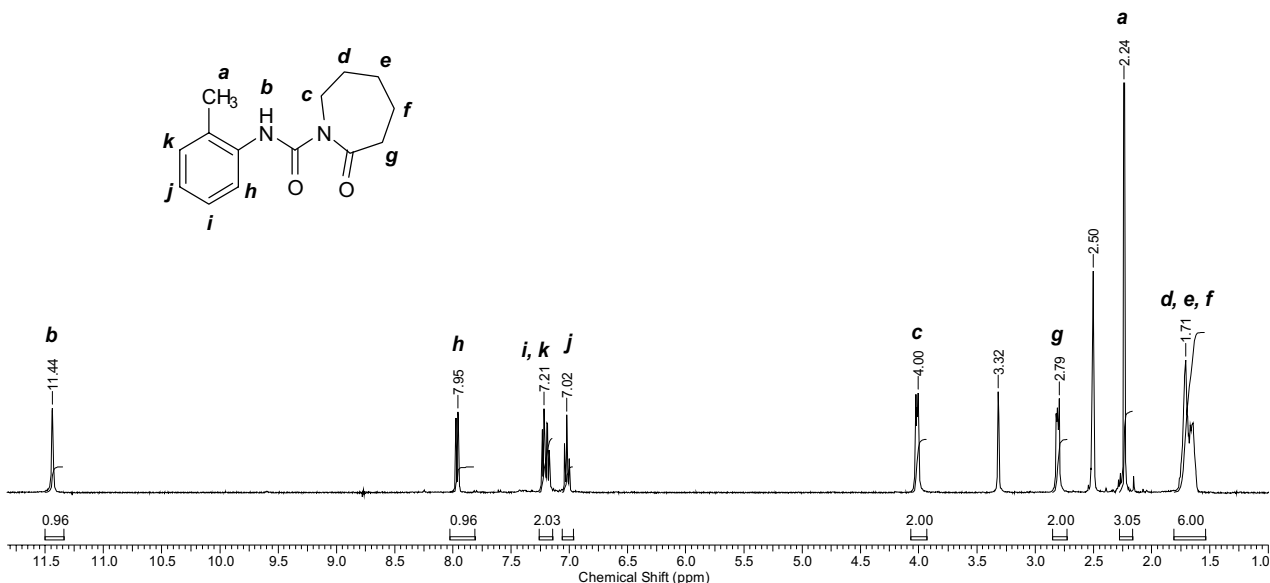


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹H N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамида при 293 К полученного в растворе

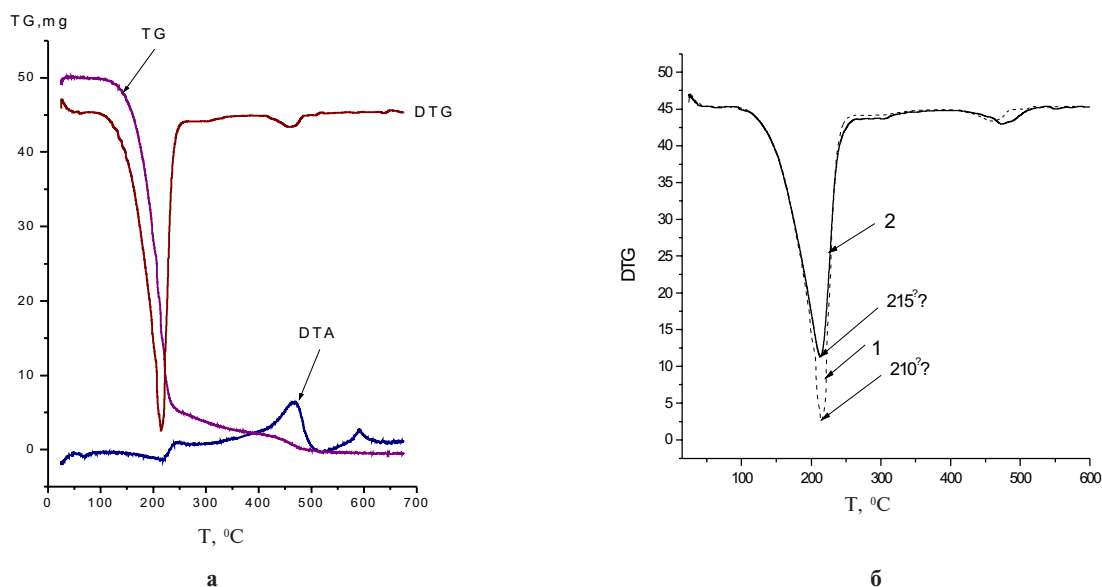


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамиды полученного в массе (а); кривые ДТГ N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамиды полученного в массе (1) или в растворе (2) (б)

4,1 м.д., 2,7–2,85 м.д. и 1,6–1,8 м.д. присутствуют сигналы протонов (с-г) $-\text{CH}_2$ -групп ϵ -капролактама.

Таким образом данные ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии подтверждают структуру продукта взаимодействия о-ТИЦ с ϵ -капролактамом, представленную на рис. 1, и отмечают идентичность химического строения продуктов, полученных в разных условиях.

Главное преимущество получения N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамиды в массе состоит в том, что не нужно использовать растворители и дополнительно очищать от них продукт реакции. Однако, следует отметить, что выход чистого продукта, полученного в массе составляет 80–85%, тогда как при блокировке в растворе выход чистого продукта – более 95%, что объясняет различия в их температуре плавления.

Термоокислительную деструкцию N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамиды исследовали методом термогравиметрии. На рис. 4 приведены кривые ТГА о-ТИЦб, полученного в массе, и кривые ДТГ о-ТИЦб, полученных разными методами. Как видно из рис. 4 на кривой ДТА наблюдаются два эндотермических пика. Первый эндотермический пик при 72°C не сопровождается потерей массы и соответствует плавлению о-ТИЦб. Второй эндотермической области на кривой ДТА в температурном интервале 130–260°C соответствует основная потеря массы с максимальной скоростью разложения при 210–215°C. Экзотермический пик на кривой ДТА, который проявляется при 240°C, можно отнести к окислительным процессам. Следует учитывать также, что в температурной области 130–260°C после термической

деблокировки NCO-группы возможно протекание реакций не связанных с потерей массы и/или с окислительной деструкцией. Например, образование свободных изоцианатных групп часто сопровождается структурированием системы: образованием термостойких изоциануратных циклов и линейных и циклических карбодиимидов. В случае о-ТИЦб, реализация циклотримеризации NCO-группы является более вероятным. Это подтверждается наличием на кривых ТГА стадий термоокислительной деструкции в диапазоне температур 400–500°C характерных для изоциануратов [6].

Согласно данным термогравиметрии температура деблокировки полученного о-ТИЦб лежит в интервале температур 110–120°C.

Выводы

Таким образом, был получен N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксамиды – о-ТИЦ, блокированный ϵ -капролактамом в массе и в растворе. Температура деблокировки полученного о-ТИЦб лежит в интервале температур 110–120°C. Согласно данным ИК- ЯМР ^1H спектроскопии структура блокированного ϵ -капролактамом о-толилизацианата, полученного в массе и в растворе идентична. При блокировке в растворе выход чистого продукта составляет более 95%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future / A.M. Muzafarov, A.V. Bystrova, N.G. Vasilenko, G.M. Ignat'eva // Rus. Chem. Rev. – 2013. – Vol.82. – № 7. – P.635-647.
2. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Ком-

позитный мир. – 2006. – № 4. – С.20-24.

3. Термо- и pH-чувствительные гидрогели на основе хитозана, полученные с использованием диазида терефталевой кислоты / А.Е. Мочалова, А.В. Будруев, А.В. Олейник, Л.А. Смирнова // Перспективные материалы. – 2009. – № 5. – С.61-65.

4. Wicks D.A. Wicks Z.W. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry // Progress in Organic Coatings. – 1999. – № 36. – P.148-172.

5. Коваленко Л.Г., Стрганов В.Ф. Модифицирование реакционно-способных олигомеров блокированными изоцианатами // Пластмассы. – 1986. – № 11. – С.34-37.

6. Теплофізичні властивості термостійких полімерів функціонального призначення на основі ізоціанатів / Н.В. Козак, О.В. Шекера, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Низельский // Композиционные полимерные материалы. – 2001. – Т.23. – № 2. – С.96-102.

7. Модификация полиолефинов блокированными изоцианатами / Галибеев С.С. Гафаров А.М., Кочнев А.М. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т.47. – № 2. – С.11-14.

8. Пат. № 80118 Україна, МПК C08G 18/06 C08B 15/00. Блоквані ізоціанати як зшивачі сахаридів-сорбентів // Козак Н.В., Діденко К.С. – № u201214216; Заявл. 13.12.2012; Опубл. 13.05.2013. – Бюл. № 9. – 6 с.

9. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

10. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane / E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, and F. Ganachaud // Chem. Rev. – 2013. – № 113. – P.80-118.

Поступила в редакцию 3.09.2014

THE WAYS OF BLOCKING OF O-TOLYL ISOCYANATE BY E-CAPROLACTAM

K.S. Didenko, N.V. Kozak, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

N-(2-methylphenyl)-2-oxoazepane-1-carboxamide (ε-caprolactam blocked o-tolyl isocyanate) was obtained via the interaction between o-tolyl isocyanate and ε-caprolactam. The influence of reaction conditions (in bulk or in solution) on the purity and thermal properties of the product was investigated. IR and NMR spectroscopy were used to study the structure of obtained product. To identify the deblocking temperature, the thermogravimetry was used. The reaction of blocking of o-tolyl isocyanate by ε-caprolactam proceeds with the formation of N-(2-methylphenyl)-2-oxoazepane-1-carboxamide both in bulk and in the solution. This is confirmed by the appearance of new absorbance bands of C=O stretching vibration at 1710 cm⁻¹, N-H bending vibration at 1550 cm⁻¹, and the deficiency of NCO-group bending vibration at 2275 cm⁻¹ in the IR-spectrum of N-(2-methylphenyl)-2-oxoazepane-1-carboxamide. The NMR spectra of the product coincide. The yield of the product obtained in bulk is equal to 80–85% while in solution it is more than 95%. The temperature of the thermal dissociation of blocked o-tolyl isocyanate lies in the temperature range of 110 to 120°C.

Keywords: blocked o-tolylisocyanate; ε-caprolactam; thermooxidative destruction.

REFERENCES

1. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G., Ignat'eva G.M. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future. Russian Chemical Review, 2013, vol. 82, no. 7, pp. 635-647.

2. Bobylev V.A. Otverditeli epoksidnykh smol [Epoxy hardeners]. Kompozitsionnyy mir, 2006, no. 4, pp. 20-24. (in Russian).

3. Mochalova A.E., Budruiev A.V., Oleynik A.V., Smirnova L.A. Termo- i pH-chuvstvitelnyye gidrogeli na osnove hitozana, poluchennyie s ispolzovaniem diazida tereftal'evoy kisloty [Thermo- and pH-sensitive hydrogel based on chitosan obtained using of diazide terephthalic acid]. Perspektivnyie materialy, 2009, no. 5, pp. 61-65. (in Russian).

4. Wicks D.A. Wicks Z.W. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. Progress in Organic Coatings, 1999, no. 36, pp. 148-172.

5. Kovalenko L.G., Stroganov V.F. Modifitsirovanie reaktsionno-sposobnykh oligomerov blokirovannyimi izotsianatami [Modification of reactive oligomers by blocked isocyanates]. Plastmassy, 1986, no. 11, pp. 34-37. (in Russian).

6. Kozak N.V., Shekera O.V., Nesterenko H.M., Nyzelskyi Iu.M. Teplofizychni vlastyosti termostiikykh polimeriv funktsionalnoho pryznachennia na osnovi izotsiahativ [Thermophysical properties of functional purpose thermostable polymers based on isocyanates]. Kompozitsionnyie polimernyye materialy, 2001, vol. 23, no. 2, pp. 96-102. (in Ukrainian).

7. Galibeev S.S. Gafarov A.M., Kochnev A.M. Modifikatsiya poliiolefinov blokirovannyimi izotsianatami [Modification of polyolefines by blocked isocyanates]. Izvestiya. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tehnologiya, 2004, vol. 47, no. 2, pp. 11-14. (in Russian).

8. Kozak N.V., Didenko K.S. Blokovani izotsianaty yak zshyvachi sakharydiv-sorbentiv [Blocked isocyanates as cross linkers of saccharides sorbents]. Patent. UA, no. 80118, 2013. (in Ukrainian).

9. Saunders D. H., Frish K.K., Khimiya poliuretanov [Chemistry of polyurethane]. Khimiya, Moscow, 1968, 470 p. (in Russian).

10. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. Chemical Review, 2013, no. 113, pp. 80-118.