

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИЛМОЧЕВИН¹

© 2022 г. К. Ю. Иванова*, М. В. Кузьмин, О. А. Колямшин,
Т. В. Васильева, Н. И. Кольцов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15
*e-mail: cool.karakyrtya@ya.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.
После доработки 18.10.2021 г.
Принята к публикации 20.10.2021 г.

Впервые синтезированы полифункциональные силилмочевины с карбамидной группой NHC(O)NH на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана и изоцианатов, которые обладают широким потенциалом для использования в химии высокомолекулярных соединений, в частности, эффективных модификаторов эпоксиангидридных систем. Синтез силилмочевин проводили в среде толуола (50 масс %) в течение 6 ч при температуре 17–20°C.

Ключевые слова: силилмочевины, аminosилан, изоцианаты, масс-спектрометрия, ИК и ЯМР ¹H спектроскопия

DOI: 10.31857/S0514749222020045

ВВЕДЕНИЕ

Разработка доступных методов синтеза кремнийорганических модификаторов для повышения стойкости композиционных материалов на основе эпоксиангидридных систем является чрезвычайно востребованной [1]. Кремнийорганические модификаторы обладают высокой термостойкостью и атмосферостойкостью, химической инертностью и устойчивостью к действию кислорода, озона и микроорганизмов, а также отличными диэлектрическими показателями за счёт чего композиты, модифицированные ими, отвечают повышенным требованиям многих отраслей современной техники [2, 3]. Замещенные мочевины были использованы [4–6] для химической модификации эпоксидных и уретановых полимеров с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. Установлено,

что наилучшим модифицирующим эффектом обладают замещенные мочевины на основе алифатического 1,6-гексаметилендиизоцианата благодаря невысоким температурам плавления и хорошей совместимости с эпоксидными [4] и уретановыми олигомерами [5, 6].

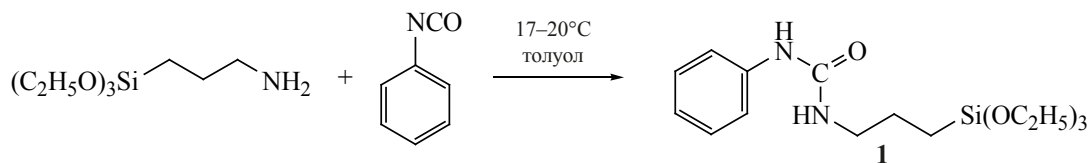
В связи с этим в данной работе взаимодействием изоцианатов различного строения и 3-аминопропилтриэтоксисилана были получены силилмочевины **1–6** потенциально активные модификаторы – промотора адгезии эпоксиангидридных композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая методика проведения реакций заключалась во взаимодействии изоцианатов различного строения с 3-аминопропилтриэтоксисиланом при температуре 18–20°C в среде толуола (схемы 1 и 2). Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ, состав определяли на основании данных элементного анализа, а строение подтверждали методами масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

¹ Статья публикуется по материалам доклада, представленного на V Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (8–12 ноября 2021, г. Екатеринбург и г. Пермь)

Схема 1



Соединения **1–6** – кристаллические вещества, плавящиеся без разложения, растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в остальных растворителях.

В ИК спектрах полученных продуктов наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3309–3317 см⁻¹, характерные для валентных колебаний протонов группы NHC(O)NH, а при 1621–1632 см⁻¹ – колебания группы C=O (амид **2**) и при 1072–1074 см⁻¹ – группы SiOEt. В спектрах ЯМР ¹H имеются характерные сигналы, принадлежащие протонам следующих групп (δ, м.д.): 0.50–0.56 т (CH₂CH₂CH₂Si), 1.39–1.47 м (CH₂CH₂CH₂Si) и 2.94–3.04 м (NHCH₂CH₂CH₂Si). Протонам мочевиной группы отвечают сигналы при 6.52 т и 8.22 с для соединения **1** и 5.69–5.71 т и 5.76–5.78 т для соединений **2** и **3** соответственно.

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы и охарактеризованы силилмочевины с функциональной карбамидной группой NHC(O)NH, полученные на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана и изоцианатов различного строения, структура которых изучена

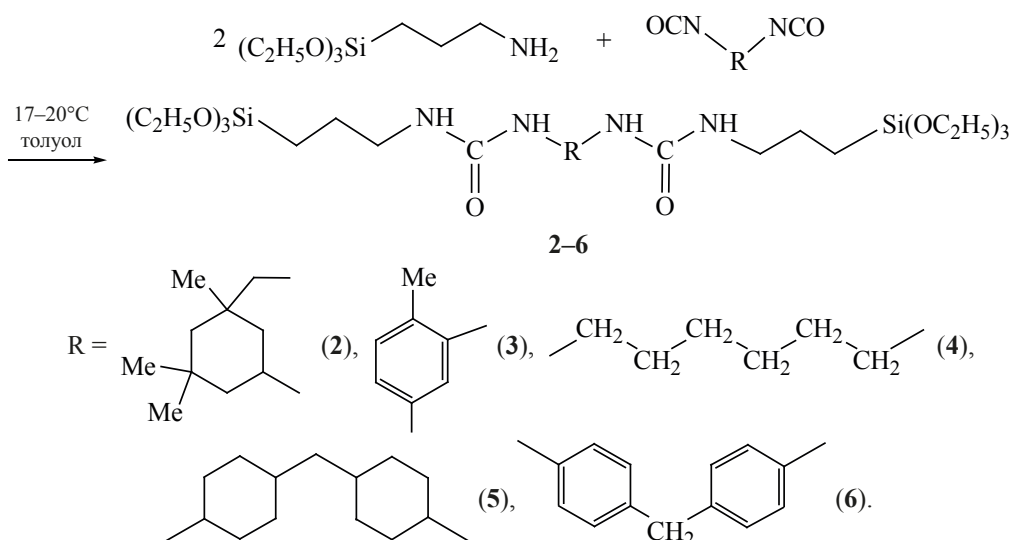
методами хромато-масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрофотометре Фурье-спектрометре серии «ФТ-801» (Россия), спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре Bruker DRX500 500.13 МГц (Bruker Corporation, Германия) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры снимали на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, США). Температуру плавления определяли капиллярным методом.

Исходные реагенты: 3-аминопропилтриэтоксисилана (ОАО «Алтайхимпром», Россия), толуол (ООО «Лукойл-Пермьнефтеоргсинтез», Россия), фенилизоцианат (Acros organics, Германия), толуилендиизоцианат (Covestro, Германия), гексаметилендиизоцианат (Covestro, Германия), 4,4'-диизоцианатодигексилметан (Covestro, Германия), 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат (Covestro, Германия), изофорондиизоцианат (Covestro, Германия).

Схема 2



1-Фенил-3-[3-(триэтоксисил)пропил]мочевина (1). Растворяли 11.5 г (0.0525 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 11.5 г (0.126 моль) толуола с получением 50%-ного раствора. Параллельно 50%-ный раствор фенилизоцианата получали смешиванием 5.9 г (0.055 моль) фенилизоцианата и 5.9 г (0.065 моль) толуола. Разбавление компонентов в толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям через делительную воронку добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор фенилизоцианата, на ледяной бане в течение 6 ч при температуре 17–20°C. После добавления смесь перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 16.76 г (96.3%), т.пл. 57°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3326 [NHС(O)NH], 1651 (C=O_{амид 1}), 1570 (NH_{амид 2}), 1075 (Si–O), 1600, 751, 691 (ArH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.56 т (2H, CH₂Si, ³J_{HH} 8.5 Гц), 1.15 т (9H, 3CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.45–1.51 м (2H, CH₂CH₂CH₂Si), 3.05 к (2H, NHСН₂·CH₂CH₂Si, ³J_{HH} 6.8 Гц), 3.75 к (6H, 3CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 6.14 т [1H, NHС(O)NHСН₂, ³J_{HH} 5.8 Гц], 6.87 т (1H_{аром}, ³J_{HH} 7.3 Гц), 7.20 т (2H_{аром}, ³J_{HH} 7.9 Гц), 7.37 д (2H_{аром}, ³J_{HH} 7.6 Гц), 8.35 с (1H, NHС₆H₅). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 340.490 [M + H]⁺. M 340.49. Найдено, %: С 56.44; Н 8.29; N 8.23; O 18.80; Si 8.25. C₁₆H₂₈N₂O₄Si. Вычислено, %: 56.42; Н 8.28; N 8.25; O 18.81; Si 8.27.

Изофоронбис[N-3-(триэтоксисил)пропил]мочевина (2). Растворяли 23.44 г (0.1 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 23.44 г (0.254 моль) толуола с получением 50% раствора. Параллельно 50% раствор фенилизоцианата был получен смешиванием 11.11 г (0.05 моль) изофорондиизоцианата и 11.11 г (0.12 моль) толуола. Разбавление компонентов в толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор изофорондиизоцианата, на ледяной бане. После добавления реагенты перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 32.58 г (94.3%), т.пл. 171°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3317 [NHС(O)NH], 1624 (C=O_{амид 1}), 1563 (NH_{амид 2}), 1070 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ ,

м.д.: 0.49–0.53 м (4H, 2CH₂Si), 0.88–1.07 м (17H, 3CH₃, CH₂, C₆H₆), 1.14 т (18H, 6CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.36–1.44 м (4H, 2CH₂CH₂CH₂Si), 2.92–2.97 м (4H, 2NHСН₂CH₂CH₂Si), 3.44 к (1H, CH_{цикла}, ³J_{HH} 7.6 Гц) 3.74 к (12H, 6CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 5.69 т и 5.78 к [4H, 2NHС(O)NH, ³J_{HH} 5.8 Гц]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 636.970 [M + H]⁺. M 636.97. Найдено, %: С 52.80; Н 9.49; N 8.80; O 20.09; Si 8.82. C₂₈H₆₀N₄O₈Si₂. Вычислено, %: С 52.81; Н 9.48; N 8.81; O 20.11; Si 8.81.

2,4-Толуиленбис[N-3-(триэтоксисил)пропил]мочевина (3). Растворяли 23.21 г (0.1 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 23.21 г (0.252 моль) толуола с получением 50% раствора. Параллельно 50% раствор толуилендиизоцианата был получен смешиванием 8.7 г (0.05 моль) толуилендиизоцианата и 8.7 г (0.095 моль) толуола. Разбавление компонентов в толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор толуилендиизоцианата, на ледяной бане. После добавления реагенты перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 30.03 г (94.1%), т.пл. 135°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3309 [NHС(O)NH], 1632 (C=O_{амид 1}), 1562 (NH_{амид 2}), 1072 (Si–O), 1610, 765 (ArH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.53–0.59 м (4H, 2CH₂Si), 1.14–1.17 м (18H, 6CH₃CH₂O), 1.45–1.52 м (4H, 2CH₂CH₂CH₂Si), 2.08 с (3H, CH₃), 3.01–3.08 м (4H, 2NHСН₂CH₂CH₂Si), 3.73–3.78 м (12H, 6CH₃CH₂O), 6.52 т [1H, NHС(O)NHС₆H₅, ³J_{HH} 5.6 Гц], 7.11 д (1H_{аром}, ³J_{HH} 8.9 Гц), 7.45 д (1H_{аром}, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.70 с (1H_{аром}), 8.22 с [1H, NHС(O)NH]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 616.890 [M + H]⁺. M 616.89. Найдено, %: С 52.57; Н 8.50; N 9.08; O 20.75; Si 9.11. C₂₇H₅₂N₄O₈Si₂. Вычислено, %: С 52.58; Н 8.51; N 9.07; O 20.73; Si 9.12.

1,6-Гексаметиленбис[N-3-(триэтоксисил)пропил]мочевина (4). Растворяли 23.44 г (0.105 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 23.44 г (0.255 моль) толуола с получением 50% раствора. Параллельно 50% раствор гексаметилендиизоцианата был получен смешиванием 8.4 г (0.05 моль) гексаметилендиизоцианата и 8.4 г (0.091 моль) толуола. Разбавление компонентов в

толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор гексаметилендиизоцианата, на ледяной бане. После добавления реагенты перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 30.53 г (95.9%), т.пл. 122°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3312 [NHC(O)NH], 1691(C=O_{амид 1}), 1570 (NH_{амид 2}), 1072 (Si-O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.50 т (4H, 2CH₂Si, ³J_{HH} 8.45 Гц), 1.14 т (18H, 6CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.21–1.24 м (4H, 2CH₂), 1.32–1.34 м (4H, 2CH₂), 1.37–1.42 м (4H, 2CH₂CH₂CH₂Si), 2.91–2.96 м (8H, 2NHCH₂CH₂CH₂Si, 2NHCH₂), 3.73 к (12H, 6CH₃CH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 5.71 т и 5.76 т [4H, 2NHC(O)NHCH₂, ³J_{HH} 5.6 Гц]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 610.93 [M + H]⁺. M 610.93. Найдено, %: C 51.12; H 9.57; N 9.17; O 20.95; Si 9.19. C₂₆H₅₈N₄O₈Si₂. Вычислено, %: C 51.13; H 9.58; N 9.18; O 20.94; Si 9.17.

4,4'-Дициклогексилметанбис[N,N-дипропилтриэтоксисилил]мочевина (5). Растворяли 23.44 г (0.105 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 23.44 г (0.142 моль) толуола с получением 50% раствора. Параллельно 50% раствор 4,4'-диизоцианатоциклогексилметана был получен смешиванием 13.12 г (0.05 моль) 4,4'-диизоцианатоциклогексилметана и 13.12 г (0.142 моль) толуола. Разбавление компонентов в толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор 4,4'-диизоцианатоциклогексилметана, на ледяной бане. После добавления реагенты перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 33.78 г (92.4%), т.пл. 82°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310 [NHC(O)NH], 1681 (C=O_{амид 1}), 1569 (NH_{амид 2}), 1073 (Si-O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.48–0.53 м (4H, 2CH₂Si), 0.86–1.78 м (20H, 2C₆H₁₂_{цикла} CH₂), 1.13–1.16 м (18H, 6CH₃CH₂O), 1.39–1.43 м (4H, 2CH₂CH₂CH₂Si), 2.93 т (4H, 2NHCH₂CH₂CH₂Si, ³J_{HH} 6.5 Гц), 3.61–3.66 м (2H, 2CH_{цикла}), 3.71–3.76 м (12H, 6CH₃CH₂O), 5.74 т и 5.80 д [4H, 2NHC(O)NH, ³J_{HH} 5.6 Гц]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 705.09 [M + H]⁺. M 705.09. Найдено, %: C 56.21; H 9.72; N 7.95; O 18.15; Si

7.97. C₃₃H₆₈N₄O₈Si₂. Вычислено, %: C 56.22; H 9.71; N 7.93; O 18.16; Si 7.98.

4,4'-Дифенилметанбис[N,N-дипропилтриэтоксисилил]мочевина (6). Растворяли 23.24 г (0.105 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана в 23.24 г (0.252 моль) толуола с получением 50% раствора. Параллельно 50% раствор 4,4'-диизоцианатоциклогексилметана был получен смешиванием 12.52 г (0.05 моль) 4,4'-диизоцианатоциклогексилметана и 12.52 г (0.136 моль) толуола. Разбавление компонентов в толуоле проводили при комнатной температуре. На второй стадии раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана по каплям добавляли в колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую раствор 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата, на ледяной бане. После добавления реагенты перемешивали 1 ч. Затем толуол удаляли под вакуумом при температуре 110°C. Выход 32.93 г (92.1%), т.пл. 176°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3312 [NHC(O)NH], 1640 (C=O_{амид 1}), 1567 (NH_{амид 2}), 1072 (Si-O), 1612, 767 (ArH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.53–0.59 м (4H, 2CH₂Si), 1.14–1.17 м (18H, 6CH₃CH₂O), 1.44–1.51 м (4H, 2CH₂CH₂CH₂Si), 3.04–3.08 м (4H, 2NHCH₂CH₂CH₂Si), 3.72–3.77 м (12H, 6CH₃CH₂O), 6.52 т [2H, 2NHC(O)NHC₆H₄, ³J_{HH} 5.6 Гц], 7.56 д (4H, ³J_{HH} 8.6 Гц), 8.06 д (4H, ³J_{HH} 8.6 Гц), 8.22 с [2H, 2NHC(O)NH]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 725.08 [M + H]⁺. M 725.08. Найдено, %: C 57.98; H 8.90; N 7.73; O 17.65; Si 7.75. C₃₃H₅₆N₄O₈Si₂. Вычислено, %: C 57.99; H 8.92; N 7.75; O 17.66; Si 7.76.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован ряд новых кремнийорганических силилмочевин. Для этого были использованы изоцианаты различного строения и 3-аминопропилтриэтоксисилан, реакции которых характеризуются высокой селективностью и хорошими выходами. Молекулярное строение и химическая структура полученных соединений доказаны с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих ЯМР ¹H, элементный анализ и масс-спектроскопию. Полученные силилмочевины могут найти применение в композиционных материалах для широкого спектра технических отраслей, где необходима высокая адгезия между полимерной матрицей и различными металлами [7, 8].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90269.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Кристина Юрьевна, ORCID <https://orcid.org/0000-0001-5982-0570>

Кузьмин Михаил Владимирович, ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3880-9510>

Колямшин Олег Актарьевич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-3473-1827>

Васильева Татьяна Васильевна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2260-4265>

Кольцов Николай Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afzal A., Siddiqi H.M. *Polymer*. **2011**, 52, 1345–1355. doi 10.1016/J.POLYMER.2011.01.046
2. Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчик В.С. *Пластические массы*. **2003**, 12, 18–21.
3. Семенов В.Л., Александров Р.И., Кузьмин М.В., Рогожина Л.Г., Колямшин О.А., Иванова К.Ю., Патянова А.О. Пат. 2751696 (2020). РФ. *Б.И.* **2020**, № 20.
4. Kostromina N.V., Olikhova Y.V., Osipchik V.S. *Polymer Sci. Ser. D*. **2011**, 4, 129–131. doi 10.1134/S1995421211020092
5. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Стоянов О.В. *Вестн. КТУ*. **2008**, 5, 88–89.
6. Татаринцева О.С. Ходакова Н.Н., Углова Т.К. *Пластические массы*. **2015**, 5–6, 47–49.
7. Ivanova K.Yu., Kuzmin M.V., Kol'tsov N.I. *Chim. Techno Acta*. **2020**, 7, 199–203. doi 10.15826/chimtech.2021.8.3.05
8. Иванова К.Ю., Кузьмин М.В., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. *Бутлеровские сообщ.* **2020**, 64, 28–32. doi 10.37952/ROI-jbc-01/20-64-11-28

Synthesis and Research of New Polyfunctional Silylureas

K. Yu. Ivanova*, M. V. Kuzmin, O. A. Kolyamshin, T. V. Vasilyeva, and N. I. Kol'tsov

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovsky prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia

**e-mail: cool.karakyrty@ya.ru*

Received September 28, 2021; revised October 18, 2021; accepted October 20, 2021

For the first time, modifiers have been synthesized for epoxy anhydride systems of silylurea based on isocyanates of various structures, which have a wide potential for use in the chemistry of high molecular weight compounds. Silylureas with a functional carbamide group HNC(O)NH, which were synthesized based on 3-aminopropyltriethoxysilane and isocyanates, were obtained in the form of transparent crystals. Silylureas were synthesized in toluene (50 wt %) for 6 h at 17–20°C.

Keywords: silylureas, aminosilane, isocyanates, mass spectrometry, IR and ¹H NMR spectroscopy