



MD 1205 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

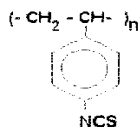
(11) 1205 (13) G2
(51) Int. Cl.⁶: C 08 F 12/26; C 07
C 331/24

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 99-0025 (22) Data depozit: 30.12.1998	(42) Data publicării hotărării de acordare a brevetului: 30.04.1999, BOPI nr. 4/99
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD	
(72) Inventatori: Liu Van Boi, VN; Barba Nicanor, MD; Florea Victoria, MD	
(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) Oligo-4-izotiocianatostiren
(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la noi compuși oligomerici, în special la oligomerii 4-izotiocianatostirenului, care pot fi utilizați la sinteza diferitelor tipuri de produse chimice.
Esența invenției constă în faptul că reieșind din oligo-4-aminostiren prin reacții oligomer-analogice s-a sintetizat oligo-4-izotiocianatostiren cu formula :



unde n = 20-30

2
care poate fi utilizat ca substrat pentru obținerea stabilizatorilor antioxidanți pentru polimeri, de exemplu, a cauciucului. La interacțiunea oligomerului inițial în condiții blande cu disulfura de tetrametiluram se obține oligo-4-N,N-dimetiltioureidostiren, de la care se elimină cantitativ dimetilamina la încălzire cu acid sulfuric în dioxan, cu formarea izotiocianatului.
5
10 Rezultatul tehnic constă în grefarea oligomerului cu gruparea izotiocianat, care poate fi ulterior transformată în grupări cu funcții de stabilizator.

Revendicări: 2

MD 1205 G2

MD 1205 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la noi compuși oligomerici, în special la oligomerii 4-izotiocianatostirenului, care pot fi utilizați la sinteza diferitelor tipuri de produse chimice.

5 Este cunoscut 4-izotiocianatostirenul [1,2] ca substrat pentru obținerea unor antioxidanți prin adăugarea la copolimerii lui a unor stabilizatori chimici activi [3].

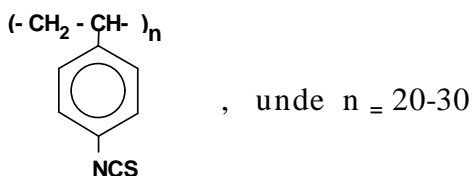
Dezavantajul acestui substrat constă în faptul că la sinteza lui se aplică o tehnologie complicată cu utilizare de compuși toxici și costisitori.

10 Mai apropiat după soluția tehnică și rezultatul obținut (analogul proximal) este poli-4-izotiocianatostirenul [4], obținut prin polimerizare radicalică a 4-izotiocianatostirenului. Din el se obțin polimeri analogi, utilizați la separarea și purificarea alcoolilor de aldehide (SU 229479 A (1969)).

Dezavantajul poli-4-izotiocianatostirenului ca substrat în reacții polimer-analoage constă în faptul că la prepararea lui se utilizează un monomer puțin accesibil - 4-izotiocianatostiren. Sinteza acestui monomer necesită utilizarea unor reagenți toxici sau inflamabili (tiofosgen, sulfură de carbon) și a unei tehnologii complicate. Pe lângă aceasta, poli-4-izotiocianatostirenul obținut prin polimerizarea monomerului respectiv este practic insolubil în dizolvanți organici și posedă o capacitate mică de îmbibare, ceea ce creează dificultăți considerabile la efectuarea reacțiilor polimer-analoage.

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea oligo-4-izotiocianatostirenului ca substrat pentru prepararea unor antioxidanți oligomerici.

Esența invenției constă în faptul că reieșind din oligo-4-aminostiren prin reacții oligomer-analogice s-a sintetizat oligo-4-izotiocianatostiren cu formula :



25

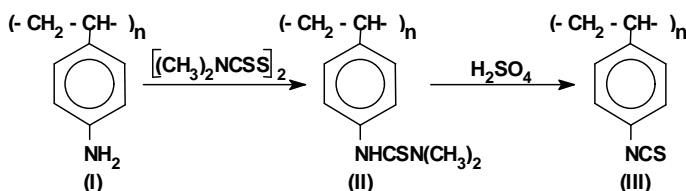
care poate fi utilizat ca substrat pentru obținerea stabilizatorilor antioxidanți pentru polimeri, de exemplu, a cauciucului. La interacțiunea oligomerului inițial în condiții blânde cu disulfura de tetrametiluram se obține oligo-4-N,N-dimetiltioureidostiren, de la care se elimină cantitativ dimetilamina la încălzire cu acid sulfuric în dioxan, cu formarea izotiocianatului.

30

Rezultatul tehnic constă în grefarea oligomerului cu gruparea izotiocianat, care poate fi ulterior transformată în grupări cu funcții de stabilizator.

35 Rezultatul tehnic se datorează faptului, că oligo-4-aminostirenul interacționează cu disulfura de tetrametiluram în condiții blânde cu un înalt grad de transformare a grupelor funcționale, iar oligo-4-N,N-dimetil-tioureidostirenul (II), obținut la încălzire cu acid sulfuric în dioxan, elimină dimetilamina practic cantitativ cu formare de oligo-4-izotiocianatostiren (III).

Sinteza oligomerului (III) se realizează în 2 etape, conform schemei:



40

Oligo-4-aminostirenul (I), obținut prin polimerizarea cationică a 4-amino-stirenului într-un mediu slab-acid (Барба Н.А., Ясин Габр. Деп. МолдНИИНТИ, N1000,1988), se

MD 1205 G2

4

încălzește cu disulfura de tetrametiltiuram în benzen la un raport molar 2 : 1,1. Sfârșitul reacției se determină după încetarea eliminării hidrogenului sulfurat sau când raportul ariilor semnalelor grupelor tioureidice și nucleelor benzenice $S_{(NMe_2)} : S_{(Ph)}$ în spectrul 1H -RMN corespunde unei transformări chimice de 90...95% a grupelor NH_2 din oligomerul (I). Oligomerul (II), izolat prin filtrare și spălat apoi cu benzen și apă, nu conține practic sulf elementar. Urmele de sulf se înlătură cu eter de petrol în extractor.

Oligomerul (III) se obține la încălzirea oligomerului (II) cu acid sulfuric la un raport molar 1 : 1. Sfârșitul reacției se determină după dispariția în spectrul IR a benzii de absorbție la 3300 cm^{-1} caracteristică grupelor NH . Oligomerul (III) se izolează prin distilarea dizolventului și spălarea produsului obținut cu apă; el conține 18...19% sulf, o valoare apropiată de cea teoretică. Spectrul lui în IR conține o bandă intensivă de absorbție la 2100 cm^{-1} caracteristică pentru grupa NCS.

Oligomerul (III) se prepară de asemenea într-o etapă, la încălzirea oligomerului (I) cu disulfură de tetrametiltiuram în dioxan. În continuare amestecul reactant se încălzește în prezență de acid sulfuric. Oligomerul (III) după purificare practic nu se deosebește după calitate de cel obținut în două etape.

Oligomerul (III) posedă o reactivitate chimică majoră și poate fi utilizat la reacții polimer-analoage de obținere a antioxidanților oligomerici, reagenților pentru compuși carbonilici.

20

Exemple de realizare a invenției

Exemplul I. a) Amestecul format din 2,38 g (0,02 moli) oligo-4-amino-stiren, 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 20 mL benzen se încălzește la reflux 3 h. Produsul obținut se filtrează, iar pentru purificarea completă de sulf elemental se mai tratează o dată cu benzen. Se obțin 3,9 g oligomer (II) ce conține 14,13% sulf (91% unități structurale 4-N,N-dime-tioureidostirenice). Acest rezultat este confirmat de raportul ariilor semnalelor protonilor respectivi $S_{(NMe_2)} : S_{(Ph)} = 1,36$, calculat din spectrul 1H -RMN. Spectrul în IR conține o bandă de absorbție caracteristică pentru grupa NH la 3300 cm^{-1} .

30 Spectrul 1H -RMN ($CDCl_3$), δ , ppm: 0,9...2,1 (3H), $-CH-CH_2-$; 2,5...3,1 (6H), $N(CH_3)_2$; 6,6...7,2 (4H), C_6H_4 ; 7,5 (1H), NH .

b) În 5 mL dioxan se picură la agitare 0,98 g (0,01 moli) de acid sulfuric concentrat, apoi se adaugă 2,06 g (0,01 moli) oligo-4-N,N-dimetiltioureido-stiren și amestecul se încălzește la temperatura de 90...95°C timp de 2 h. După distilarea dizolventului sedimentul se spală cu apă și se usucă. Se obțin 1,6 g oligomer (III), ce conține 18% sulf. S-a calculat pentru C_9H_7NS - 19,87% sulf. Spectrul acestui compus conține în IR o bandă intensivă de absorbție la 2100 cm^{-1} , atribuită grupei NCS. Conținutul grupelor izotiocianato în compusul (III) constituie 90,6%.

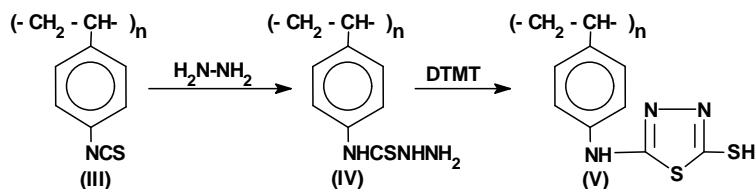
Exemplul 2. Intr-un balon echipat cu refrigerent ascendent se încălzesc 2,38 g (0,02 moli) oligo-4-aminostiren, 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 10 mL dioxan la baie de apă timp de 2 h. La amestec se adaugă 1,98 g (0,02 moli) acid sulfuric concentrat în 5 mL dioxan și se continuă încălzirea încă 2 h. După distilarea dizolventului sedimentul se spală cu apă și se usucă.

45 Produsul se purifică de sulf în extractor, folosind ca solvent eterul de petrol. Se obțin 3,2 g oligomer (III), ce conține 18,2% sulf. Conținutul grupelor izotiocianato în compusul (III) constituie 91,6%.

Oligomerul (III) poate fi utilizat ca substrat la sinteza oligo-4-(2-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-5)aminostirenului cu proprietăți de antioxidant după următoarea schemă:

MD 1205 G2

5



Oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenul (IV) și oligomerul (V) se obțin prin metode cunoscute (SU 229479 A (1969); MD 613 G2 (1996)) la tratarea oligomerului (III) cu hidrazină, apoi cu disulfură de tetrametiluram cu un indice înalt de transformare a grupelor funcționale. Oligomerul (IV) obținut conține aproximativ 25% sulf ce corespunde pentru 91% unități structurale de 2-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-aminostiren.

Nucleele benzenice și mercaptotiadiazolice unite prin grupe NH conferă oligomerului (V) proprietăți de antioxidant caracteristice unor antioxidanți inferiori (Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. 1972 г., Химия, Ленинград, с. 226). În condițiile unei tratări termice în vid antioxidantul (V) fiind involatil este mai efektiv decât difenilamina (aproximativ de 8 ori), utilizată în prezent la stabilizarea cauciucului butadien-stirenic (vezi tabelul).

Oxidarea cauciucului butadien-stirenic - la temperatura 110°C.

Probele cercetate	Condițiile de tratare a probelor	Perioada de inducție, (PI)*, h	
		fără tratare	cu tratare
Cauciuc nestabilizat	-	2	-
Cauciuc stabilizat cu difenilamină (2% din masa cauciucului)	100°C (2 mm Hg), 3 h	73	11
Cauciuc stabilizat cu oligomer (V) (2% din masa cauciucului)	100°C (2 mm Hg), 6 h	94	92

*PI se determină conform metodei cunoscute [3].

Oligomerul (IV) cu grupe tiosemicarbazidice poate fi utilizat, de asemenea ca reagent pentru compoziții carbonilice. El este mai accesibil de cât analogii cunoscuți (SU 229479 A (1969)), posedă o masă moleculară mai mică și este mai efektiv în reacțiile polimer-analoage.

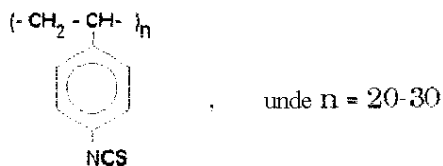
MD 1205 G2

6

(57) Revendicare:

1. Oligo-4-izotiocianatostiren cu formula generală :

5



2. Oligo-4-izotiocianatostiren conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este utilizat ca substrat pentru obținerea antioxidanților oligomerici.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 517481 A1
2. SU 711769 A1
3. SU 883082 A1
4. ШУР, А.М., БАРБА, Н.А. Журн. Орг. Химии, 1966, т. 2, с. 1819-1821

15

Șef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR TUDOR

Redactor: CANȚER Svetlana

MD C2