

## KİMYA

**СИНТЕЗ ФЕНОЛСУЛЬФИДОВ ГОМОЛИТИЧЕСКИМ  
ТИАЛИРОВАНИЕМ 4-ИЗОПРОПЕНИЛ-  
И 2-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛОВ****А.М.МАГЕРРАМОВ, Г.М.БАЙРАМОВА, И.Г.МАМЕДОВ**

*В статье приводятся результаты исследований по получению, ранее не описанных в литературе, фенолсульфидов гомолитическим тиолированием 4-изопропенил- и 2-метил-4-изопропенилфенолов различными тиолами. Реакция тиолирования проводилась при температуре 80°С в течение 25 час в присутствии инициатора диниза (0,5% на смесь взятых реагентов). Выходы фенолсульфидов, выделенных из продуктов реакции разгонкой в глубоком вакууме, составляет 60,8-79,1% (от теорет.)*

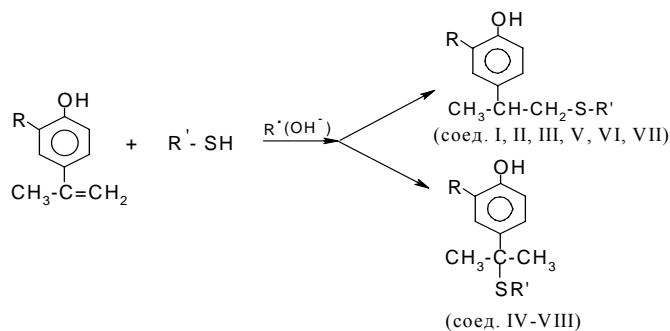
*Их структуры установлены ЯМР-спектроскопией.*

Как известно, серусодержащие производные фенолов являются объектом систематических исследований и привлекают внимание вследствие наличия у них различных функциональных свойств, позволяющих их успешно использовать в качестве антиокислительных и противоизносных присадок к смазочным маслам и топливам, стабилизаторов полимерных материалов, ингибиторов коррозии металлов и др. [1-4].

Одним из удобных способов, положенных в основу синтеза ряда серусодержащих органических соединений, в частности фенолсульфидов, является реакция гомолитического тиолирования алкенилфенолов по кратной связи алифатическими и ароматическими тиолами [5-7].

Используя различные алкенилфенолы и тиолы и подбирая соответствующие условия, можно синтезировать новые фенолсульфиды, ранее не описанные в научной литературе.

Поэтому нами были проведены исследования, связанные с изучением реакции присоединения различных тиолов к 4-изопропенил- и 2-метил-4-изопропенилфенолам в присутствии инициатора динитрила азоизомаляной кислоты (диниза). Реакция проводилась по нижеследующей схеме:



где R=H; R'= C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (I), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (II), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH (III), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SH (IV)  
R=CH<sub>3</sub>; R'= C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (V), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (VI), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH (VII), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SH (VIII)

Исходные алкенилфенолы были получены по известной методике [7] крекингем бис-фенола и бис-о-крезола в присутствии 0,5% гидроксида натрия.

В качестве тиолирующего агента использовали свежеперегранные реактивные тиолы: C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>SH, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SH.

Реакции между 4-изопропенил- и 2-метил-4-изопропенилфенолами и вышеуказанными тиолами осуществлялись в запаянных стеклянных ампулах в отсутствие воздуха при температуре 80<sup>0</sup>С в течение 25 час. Количество диниза составляло 0,5% в расчете на смесь взятых соединений.

Целевые фенолсульфиды были выделены разгонкой полученных продуктов в глубоком вакууме.

Результаты этих исследований приводятся в табл.1.

Как видно из табл.1, выходы целевых фенолсульфидов зависят от природы взятых тиолов и алкенилфенолов, причем в одинаковых условиях синтеза, реакция тиолирования 2-метил-4-изопропенилфенола протекает легче, чем 4-изопропенилфенола. С максимальным выходом фенолсульфиды получают при использовании в качестве тиолирующего агента бензилтиола и составляют соответственно 79,1 и 76,9%.

**Таблица 1**

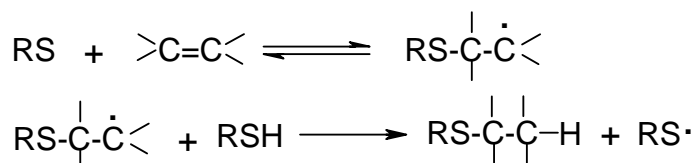
**Физико-химические показатели синтезированных фенолсульфидов**

№ со-ед.	Название фенолсульфида	Выход % (от теор.)	Температура кипения, <sup>0</sup> С /ост.давл. мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , кг/м <sup>3</sup>
I	4-(β-амилтио)изопропилфенол	69,8	172-173/3	1,5480	1032
II	4-(β-нонилтио)изопропилфенол	65,2	195-196/2	1,5382	1009
III	4-(β-додecilтио)изопропилфенол	60,8	204-205/0,5	1,5245	1005
IV	4-(α-бензилтио)изопропилфенол	76,9	198-199/1	1,6083	1221
V	2-метил-4-(β-амилтио)изопропилфенол	72,2	172-173/1,5	1,5476	1028
VI	2-метил-4-(β-нонилтио)изопропилфенол	69,5	220-221/2,5	1,5301	903,9
VII	2-метил-4-(β-додecilтио)изопропилфенол	64,5	225-226/0,5	1,5284	897,6
VIII	2-метил-4-(α-бензилтио)изопропилфенол	79,1	208-209/1	1,6043	1212

Синтезированные фенолсульфиды представляют собой вязкие жидкие вещества светло-коричневого цвета, которые выделяются из реакционной массы перегонкой в глубоком вакууме (ост. давл. 0,5-3 мм рт. ст.).

Как известно [6], реакции ненасыщенных соединений с тиолами протекают по цепному механизму в основном против правила Марковникова.

Механизм тиолирования описывается следующей общей схемой:



и т.д.

На скорость реакции гомолитического тиолирования существенное влияние оказывает стабильность образующихся радикалов  $\text{RS}\cdot$ , причем наличие в структуре тиолов электродонорного заместителя увеличивает их стабильность и, наоборот, наличие электроакцепторного заместителя уменьшает [6], т.е. стабильность определяется степенью их делокализации.

Как видно из вышеприведенного механизма, характерными реакциями тиольных радикалов являются присоединение их к кратной связи, а также отрыв атома водорода от органической молекулы. Образование фенолсульфидов с хорошими выходами при использовании в качестве тиолирующего агента бензилтиола можно объяснить большей стабильностью бензильных радикалов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}\cdot$  по сравнению с алкилтиольными радикалами  $\text{RS}\cdot$ .

Структуры синтезированных соединений были установлены ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Сравнение ИК-спектров фенолсульфидов с соответствующими ИК-спектрами исходных 4-изопропенилфенола и 2-метил-4-изопропенилфенола показало наличие в них одинаковых групп. Полосы поглощения при  $3415\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям ОН-группы, сохраняются также полосы вышеплоскостных деформационных колебаний С-Н ароматического кольца, характерные для 1,4-замещенного бензольного кольца ( $820\text{см}^{-1}$ ) и связь С-S ( $635\text{см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения в области  $890\text{см}^{-1}$ , относящаяся к кратной связи.

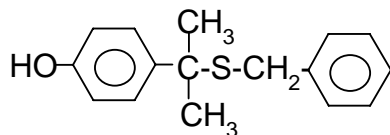
В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре 4-(β-амилтио)изопропилфенола (из  $\text{CCl}_4$ ) обнаружены следующие химические сдвиги, δ, м.д.: 0,85 (3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,21 (3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ); 1,24 (4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ); 1,45 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,35 (2H, S- $\text{CH}_2$ ); 2,52 (1H, CH); 2,62-2,8 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 6,65-6,8 (4H, аром); 7,1 (1H, OH).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14,1; 21,7; 22,3; 28,4; 30,1; 33,0; 38,6; 40,09; 115,2; 127,8; 138,3; 156,7.

Наряду с одномерными ЯМР-спектрами, подтверждающими образование фенолсульфида против правила Марковникова, для убедительности были также сняты двумерные спектры COSY.

Интерпретация спектра COSY позволило выявить наличие: диагональной FDS, перекрестной ACEC между  $\text{CH}_3$ -группой, находящейся в боковой цепи и соседней с ней –  $\text{CH}_2$ -группой, а также и другими –  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -группами; диагональной MF; перекрестной LK между атомом серы в боковой цепи и расположенной рядом с ним –  $\text{CH}_2$ - и соседней с ним  $\text{CH}_2$ -группами; диагональной OD, перекрестной NH между  $\text{CH}_3$ -группой, находящейся рядом с ароматическим кольцом и близкой к ней  $\text{CH}_2$ -группой; диагональной QR и перекрестной OR, обусловленной спин-спиновым взаимодействием между – $\text{CH}$ - и соседней с ней – $\text{CH}_2$ -группами. Эти данные подтверждают структуру фенолсульфида.

В случае использования в качестве тиолирующего агента нонилтиола и додецилтиола также происходит образование конечного фенолсульфида против правила Марковникова. Следует отметить, что в результате тиолирования 4-изопропенилфенола бензилтиолом, как показали спектральные исследования, реакция протекает по правилу Марковникова с образованием следующего соединения:

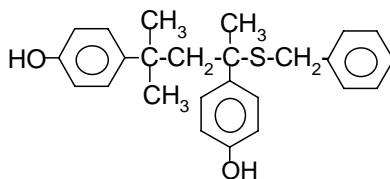


Образование последнего подтверждается обнаруженными сигналами ЯМР.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,55 (6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 3,45 (2H, Ar- $\text{CH}_2$ ); 6,2 (1H, OH); 6,65-7,3 (9H, аром).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 30,0; 35,6; 48,9; 115,0; 125,6; 126,7; 126,9; 127,4; 128,1; 138,0; 154,6.

Наряду с образованием вышеуказанного фенолсульфида было также обнаружено образование в незначительном количестве и фенолсульфида нижеследующей структуры:



По-видимому, образование его можно объяснить протеканием реакции частичной димеризации 4-изопропенилфенола с последующим тиолированием образовавшегося димерного соединения бензилтиолом.

Структуры полученных фенолсульфидов были также подтверждены и их химическими превращениями – окислением до соответствующих сульфонов пероксидом водорода.

Синтезированные нами новые серусодержащие производные 4-изопропенил- и 2-метил-4-изопропенилфенолов могут представить интерес как присадки к маслам и топливам, ингибиторы коррозии, лиганды при создании металлокомплексов с поливалентными металлами и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Рогинский, Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность, М., Изд. Наука, 1988, 246с.
2. С.В.Бухаров, Г.Н.Нугуманова, Н.А.Мукменова, А.Р.Бурилов и др. Синтез странственно-затрудненных фенольных соединений на основе 3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксibenзилацетата, ЖОрХ, 2004, том 40, вып. 3, с.327-334
3. Ф.М.Егидис, Л.В.Глушкова, Б.И.Рубинштейн, Промышленные стабилизаторы для пластических масс на основе 4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенилпропионовой кислоты, Пластмассы, 1992 г., №2, с.30-37.
4. А.Е.Просенко, Е.И.Терах, П.П.Пинко, Новые высокоэффективные антиокислительные присадки к смазочным материалам, Наука – производство, 2004, №5, с.18-20
5. Химия органических соединений серы (под ред. Л.И.Беленького), М., Изд. Химия, 1988, с.47.
6. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Термические реакции тиольных радикалов, Успехи химии, 1990, том. 59, вып 8, с.1338-1361
7. А.М.Маггеррамов, М.Р.Байрамов, Химия алкенилфенолов, Баку, изд. БГУ, 2002, 246 с.

#### 4-İZOPROPENİL- VƏ 2-METİL-4-İZOPROPENİLFENOLLARIN HOMOLİTİK TİLLƏŞMƏSİ İLƏ FENOLSULFİDLƏRİN SİNTEZİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, G.M.BAYRAMOVA, İ.Q.MƏMMƏDOV

#### ANNOTASIYA

Məqalədə fenolsulfidlərin 4-izopropenil-, 2-metil-4-izopropenilfenolların müxtəlif tiollarla homolitik tiilləşmə reaksiyalarından alınan nəticələr verilmişdir.

Tiilləşmə reaksiyası 80°C-də 25 saat müddətində şüşə ampulada inisiator iştirakında (DİNİZ) – ümumi reagentlərə görə 0,5% aparılmışdır. Reaksiya məhsullarının dərin vakuumda distilləsindən alınan fenolsulfidlərin çıxımı 60,8-79,1% (nəzəri) təşkil etmişdir.

NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-spektrlərinin analiz nəticələri göstərilmişdir ki, alifatik tiollar (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>SH, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH) göstərilən alkenilfenollara Markovnikov qaydasının əksi, aromatik tiollar isə həmin qayda ilə birləşirlər.

**SYNTHES PHENOLSULPHIDES BY HOMOLYTIC TILATION  
4-IZOPROPENYL- AND 2-METHYL-4-IZOPROPENILPHENOLS**

**A.M.MAGERRAMOV, G.M.BAYRAMOVA, İ.Q.MAMEDOV**

**ABSTRACT**

The results of research for obtaining phenolsulphides homolytic tilation 4-izopropenyl- and 2-methyl-4-izopropenilphenols with different tiols in this work, before indscribeable in literature. The reaction tilation has been carried out in temperature 80<sup>0</sup>C and about 25 hours in presence of initiator azoizooil asid ( 0,5% to mixture taking reagents). The yield of phenol sulphides, distingnished from product of reaction disperse in the late vacuum is 60,8-79,1% (from theoretically).

Their structure has been established by NMR-spectroscopy.