

KİMYA

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-ПРОПЕНИЛ-И
4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛОВ

Г.М.МЕХТИЕВА, М.Р.БАЙРАМОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ, И.А.АЛИЕВ,
И.Г.МАМЕДОВ, М.А.ДЖАВАДОВ, Г.М.БАЙРАМОВА
Бакинский Государственный Университет
bayramov@mail.ru

Тройной конденсацией метилзамещенных алкенилфенолов с формальдегидом и вторичными аминами синтезирован ряд аминометилированных производных 2-пропенил- и 4-изопропенилфенолов. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

При исследовании их методом ЯМР-спектроскопии было выявлено образование прочной внутримолекулярной водородной связи.

Азотсодержащие производные фенолов, в частности, основания Манниха, являются объектом систематических исследований и несмотря на имеющиеся в этой области работы, интерес к ним не ослабевает, что обусловлено их полезными функциональными свойствами [1-4].

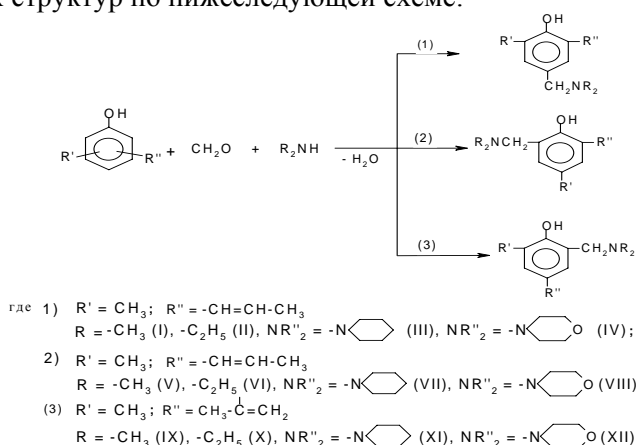
С целью синтеза новых азотсодержащих производных фенолов, содержащих в своих структурах аминометильную группу и сопряженную с ароматическим ядром кратную связь, проведены реакции тройной конденсации (по Манниху) метилзамещенных 2-пропенил- и 4-изопропенилфенолов с формальдегидом и вторичными аминами.

Такие функционально замещенные фенолы позволяют проводить превращения на их основе. Поэтому развитие работ в этой области представляет интерес как с теоретической, так и с практической стороны [5-8].

Данная статья посвящена синтезу аминометилированных производных 2-метил-6-пропенил-, 4-метил-6-пропенил- и 2-аллил-4-изопропенилфенолов.

Взятые в качестве исходного реагента метилзамещенные алкенилфенолы были синтезированы по известной методике [1,9]. Пропенилфенолы были получены щелочной изомеризацией аллилфенолов, а п-изопропенилфенол – щелочным крекингом дифенилолпропана. В качестве аминов использовались диметиламин, диэтиламин, пиперидин и морфолин. Формальдегид брался в воде 37%-ного водного раствора.

Реакция тройной конденсации проводилась при температуре 73-75⁰С и продолжительности 5 часов при их эквимольных соотношениях с образованием соответствующих структур по нижеследующей схеме:



По окончании опыта аминотетраметилированные производные алкенилфенолов извлекались из реакционной смеси путем перевода их в соответствующие четвертичные аммониевые соли обработкой хлороводородом и дальнейшим разложением их водным аммиаком.

Они представляют собой вязкие темно-желтого цвета вещества, хорошо растворимые в ароматических растворителях, спиртах, CCl₄ и др.

Физико-химические показатели синтезированных соединений приведены в табл.

Таблица

№	Синтезированные соединения	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ кг/м ³
I	4-диметиламинотетраметил-2-метил-6-пропенилфенол	54,3	1,5213	1052,8
II	4-диэтиламинотетраметил-2-метил-6-пропенилфенол	79,7	1,5225	1047,2
III	4-пиперидинотетраметил-2-метил-6-пропенилфенол	67,5	1,5155	1087,2
IV	4-морфолинотетраметил-2-метил-6-пропенилфенол	73,8	1,5088	1141,6
V	2-диметиламинотетраметил-4-метил-6-пропенилфенол	59,2	1,5108	1064,8
VI	2-диэтиламинотетраметил-4-метил-6-пропенилфенол	84,3	1,5182	1078,8
VII	2-пиперидинотетраметил-4-метил-6-пропенилфенол	73,1	1,5207	1122,8
VIII	2-морфолинотетраметил-4-метил-6-пропенилфенол	78,4	1,5011	1128,9
IX	2-диметиламинотетраметил-4-изопропенил-6-метилфенол	49,8	1,5311	1033,5
X	2-диэтиламинотетраметил-4-изопропенил-6-метилфенол	63,7	1,5412	1063,5
XI	2-пиперидинотетраметил-4-изопропенил-6-метилфенол	60,3	1,5277	1068,3
XII	2-морфолинотетраметил-4-изопропенил-6-метилфенол	65,5	1,5328	1071,4

Как видно из данных табл., выходы целевых соединений колеблются от 49,8 до 84,3% (от теорет.) в зависимости от природы вязкого амина и алкенилфенола. Наивысоких выходов полученные продукты достигают при использовании в качестве аминов – диэтиламина и морфолина.

Структуры синтезированных аминотетраметильных производных алкенилфенолов были доказаны данными ЯМР-спектроскопии.

В ЯМР ^1H спектре соед. IV (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 2,1 с (3H, CH_3), 2,4 т (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 4,0 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 3,61 т (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 6,63 (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,3 м (1H, $\text{HC}=\text{}$), 6,92 и 6,95 с (2H, аром), 6,8 с (1H, OH). ^{13}C -спектр (δ , м.д.): 16,8; 23,7; 43; 61,7; 62,5; 114,3; 116,3; 121,7; 124,2; 127,1; 128,7; 138,7; 153,2.

В ЯМР ^1H спектре соед. V (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 2,2 с (6H, 2CH_3), 1,83 д (3H, CH_3); 3,75 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 6,27 м (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,62 м (1H, $\text{HC}=\text{}$), 6,9 и 6,93 с (2H, аром); 10,8 с (1H, OH).

В ЯМР ^1H спектре соед. VI (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,88 д (3H, CH_3), 1,17 т (6H, 2CH_3); 2,57 к (4H, 2CH_2), 3,72 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 6,63 (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,29 м (1H, $\text{HC}=\text{}$), 6,62 и 6,67 с (2H, аром), 10,3 с (1H, OH). ЯМР ^{13}C спектр (δ , м.д.): 18,9; 24,8; 26,3; 43,9; 61,9; 117,7; 122,5; 123,9; 124,1; 124,9; 127,9; 128,5; 156,9.

ЯМР ^1H спектр соед. VII (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,36-1,7 м (6H, 3CH_2); 1,9 д (3H, CH_3), 2,4 т (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3,6 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 6,6 (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,15 м (1H, $\text{HC}=\text{}$), 6,7 и 6,73 с (2H, аром), 10,4 с (1H, OH). ЯМР ^{13}C -спектр (δ , м.д.): 18,8; 24,6; 26,1; 28,3; 44,9; 62,8; 118,6; 123,3; 124,1; 124,7; 125,2; 128,2; 128,9; 156,5.

ЯМР ^1H спектр соед. VIII (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,87 д (3H, CH_3), 2,54 т (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3,65 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 3,64 т (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 6,2 т (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,66 (1H, $\text{HC}=\text{}$), 6,7 и 6,9 с (2H, аром), 10,2 с (1H, OH). ЯМР ^{13}C -спектр (δ , м.д.): 18,2; 22,1; 44,2; 61,9; 66,1; 117,8; 118,5; 121,8; 125,7; 126,1; 126,6; 127,2; 155,1.

ЯМР ^1H спектр соед. IX (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 2,01 с (3H, CH_3), 2,1 с (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,48 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 2,05 с (3H, CH_3-C); 4,93 и 5,05 (2H, $=\text{CH}_2$); 6,96-6,98 с (2H, аром); 8,7 (1H, OH).

ЯМР ^1H -спектр соед X (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,04 т (6H, 2CH_3); 2,04 с (3H, CH_3-C); 2,56 к (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3,5 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$); 4,91 и 5,13 АВ (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,7-6,9 (2H, аром); 8,6 (1H, OH).

ЯМР ^1H -спектр соед XI (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,4 (6H, 3CH_2 -цикла); 1,98 с (3H, CH_3); 2,01 с (3H, CH_3-C); 2,62 м (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -цикла); 3,48 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$); 4,9 и 5,12 АВ (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,9-6,98 (2H, аром); 9,2 (1H, OH).

ЯМР ^1H -спектр соед XII (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,99 с (3H, CH_3); 2,03 с (3H, CH_3-C); 2,32 м (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3,46 с (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$); 3,55 м (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 4,8 и 5,12 с (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,6-6,8 (2H, аром); 8,9 (1H, OH).

При исследовании исходных и синтезированных соединений методом ЯМР-спектроскопии было выявлено, что в самих алкенилфенолах имеется межмолекулярная, а в полученных на их основе оснований Манниха – достаточно прочная внутримолекулярная водородная связь, образование которой можно объяснить за счет электронной пары атома азота аминотетильного фрагмента, находящегося в орто-положении относительно фенольного гидроксила и водорода OH -группы.

Устойчивость выявленной внутримолекулярной связи подтверждается результатами всесторонних исследований, проведенных до температуры 70°C в CCl_4 .

Сравнивая прочность обнаруженной внутримолекулярной водородной связи можно сказать, что во всех аминотетилированных производных алкенилфенолов природа аминотетильного фрагмента оказывает влияние на прочность внутримолекулярной водородной связи. Так, например, в структурах исследуемых

соединений в случае диметил- и диэтиламинотетильной группы водородная связь сравнительно прочнее, чем в случае циклического аминного фрагмента.

Результаты спектральных анализов аминотетилированных производных пропенилфенолов позволили также установить, что они состоят из 95% транс- и 5% цис-изомеров.

В результате проведенных ранее исследований по изучению эксплуатационных свойств различных функциональнозамещенных алкенилфенолов были выявлены их эффективные технически важные свойства (антимикробных свойств в маслах и топливах, ингибиторов коррозии, реагентов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий) [5-8].

Предварительные исследования же метилзамещенных аминотетильных производных алкенилфенолов показали, что они обладают более эффективными антимикробными, ингибирующими свойствами, а также высокоэффективными реагентами для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов, Баку: изд. БГУ, 2002, 246 с.
2. Пат 6749651 США. Композиции добавок к топливу, содержащие продукт конденсации Манниха, поли(оксиалкилен)моноол и карбоновую кислоту. МПК⁷ C10L 1/18, 2004 // РЖХ 2005.05.08-19П198П.
3. Пат 2244734 Россия. Способ получения высокощелочной модифицированной сульфонатной присадки к смазочным маслам, МПК⁷ C10 M 159/24, 2005//РЖХ 2005 05.14-19П.221П.
4. Пат 6511519 США. Добавки к топливу, содержащие продукт конденсации Манниха поли(оксиалкилен)полиолефина и карбоновой кислоты. МПК⁷ C10L 1/18, 2003//РЖХ 2003 03.15-19П186П.
5. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Агаева М.А., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., И.Г.Мамедов. Исследование аминотетилированных производных аллилфенолов в качестве антимикробных присадок к реактивному топливу. // Нефтехимия, Москва: 2008, т 48, №1, с.62-64
6. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Агаева М.А., Мамедова П.Ш., Д.М.Кулиева, Мамедов И.Г. Получение аминотетилированных производных аллилфенолов и исследование их антимикробных свойств в моторном масле // Прикладная химия, Санкт-Петербург: 2007, с.681-685.
7. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Аббасов В.М., Мехтиева Г.М., Самедов А.М., Мамедов И.Г. Аминотетилированные производные алкенилфенолов в качестве реагентов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий при нефтедобыче // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, 1 (28), с.3-5
8. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Аббасов В.М., Мехтиева Г.М. и др. Аминотетилированные производные аллил- и пропенилфенолов в качестве ингибиторов коррозии стали//Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, 4 (31), с.11-13
9. Органические реакции, Справочник II сб.//Под ред. Тарбел, Д.Стенли, М.: 1950, с. 56-58.

**METİLƏVƏZLİ 2-PROPENİL- VƏ 4-İZOPROPENİLFENOLLARIN
AMİNOMETİL TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

**G.M.MEHDIYEVA, M.R.BAYRAMOV, A.M.MƏHƏRRƏMOV, İ.Ə.ƏLİYEV,
İ.Q.MƏMMƏDOV, M.Ə.CAVADOV, G.M.BAYRAMOVA**

XÜLASƏ

Metiləvəzli 2-propenil- və 4-izopropenilfenolların formaldehid və ikili aminlərlə üçlü kondensləşməsi reaksiyası nəticəsində onların aminometil törəmələri sintez edilmişdir.

Alınan birləşmələrin quruluşu NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə təsdiq olunmuşdur. Eyni zamanda sintez edilmiş birləşmələrdə davamlı molekul daxili hidrogen rabitəsinin olması aşkar edilmişdir.

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF AMINOMETHYLATED DERIVATIVES
OF METHYLSUBSTITUTED 2-PROPENYL- AND 4-IZOPROPENYLPENOLS**

**G.M.MEHDIYEVA, M.R.BAYRAMOV, A.M.MAHARRAMOV, İ.A.ƏLİYEV,
İ.G.MAMMADOV, M.A.JAVADOV, G.M.BAYRAMOVA**

SUMMARY

By treble condensation of methylsubstituted alkenylphenols with a formaldehyde and secondary amines have been synthesized a number of aminomethylated derivatives of 2-propenyl- and 4-izopropenylphenols.

The structure of the synthesized compounds has been affirmed by the data of NMR-spectroscopy.

During their research by method of NMR-spectroscopy has been detected the formation of a stable intramolecular hydrogen bond.