

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА  
С СИММЕТРИЧНЫМИ ДИГАЛОГЕНАЛКАНАМИ****А.М.МАГЕРРАМОВ, М.Р.БАЙРАМОВ, Г.М.МЕХТИЕВА,  
Ш.А.ХОСЕИНЗАДЭ, Р.А.ГУСЕЙНОВА, С.Г.АЛИЕВА****Бакинский Государственный Университет  
bayramov@mail.ru**

*Исследована реакция 2-пропенилфенола с дибромалканами в присутствии гидроксида калия. Показано, что меняя условия реакцию можно проводить в двух направлениях с получением продуктов I + (бис-(2-пропенилфенокси)алканы) и II (2-пропенилфенокси-бромалканы). Структура полученных продуктов подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.*

Эфиры фенолов, содержащие в своих структурах различные функциональные группы, используются в качестве сомономеров в реакциях свободно-радикальной сополимеризации [1-3], УФ-абсорберов, реагентов для проведения на их основе различных превращений по кратной связи [4,5].

Следует отметить, что в работах [6,7] особое внимание сконцентрировано на получение моно- и бис-эфиров на основе пропенил-, аллил- и изопропенилфенолов и осуществление их реакции фотополимеризации в присутствии катализирующих и иницилирующих систем с получением полимеров с высокими физико-химическими, термическими и др. свойствами.

Согласно указанной методике, бис-эфиры получены с меньшими выходами (32-62%) взаимодействием взятых алкенилфенолов с дибромалканами в присутствии гидроксида натрия в среде диметилсульфоксида при температуре 80°C.

Представленная нами статья посвящена исследованию реакции 2-пропенилфенола с дибромалканами. Отличается она от предыдущих литературных данных более простым методом получения бис-эфиров на основе пропенилфенола. Кроме того, целью данного исследования являлось нахождение оптимальных условий реакции для получения продуктов I и II с высокими выходами.

**Экспериментальная часть**

Взаимодействие 2-пропенилфенола с симметричными дигалогеналканами осуществлялось в присутствии КОН в среде спирта.

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, мешалкой, обратным холодильником и термометром. Соответствующий дигалогеналкан растворяли в изопропиловом спирте и добавляли в колбу с не-

значительными количествами КJ (промотор), далее в раствор гидроксида калия в изопропиловом или изобутиловом спирте добавляли рассчитанные количества 2-пропенилфенола и реакцию проводили при различных температурах и времени. По окончании реакции смесь экстрагировали в бензоле или ацетоне и сушили сульфатом натрия. Продукты извлекались из реакционной смеси перегонкой под вакуумом, кроме 1,4-бис(2-пропенилфеноксид)бутана, являющийся белым кристаллическим веществом. Полученные продукты, кроме 1,4-бис(2-пропенилфеноксид)бутана являются вязкими веществами желтого цвета. Определены физико-химические показатели полученных соединений, а структура их подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

**1,2-бис(2-пропенилфеноксид)этан.** Выход 68% (от теорет).  $T_{кип}=179-181^{\circ}C$  (0,5 мм рт.ст).  $n_D^{20}=1,531$ ;  $d_4^{20}=1,012$

**1,3-бис (2-пропенилфеноксид)пропан.** Выход 72% (от теорет).  $T_{кип}=135-139^{\circ}C$  (1 мм.рт.ст.).  $T_{пл.}=71^{\circ}C$ . В  $^1H$  ЯМР-спектре наблюдаются следующие сигналы (aseton- $d_6$ ,  $\delta$ , м. h.) : 0,85 д-д (6H,  $2CH_3$ ) ; 2,31 м (2H,  $CH_2$ ) ; 4,23 т (4H,  $2CH_2O$ ) ; 6,25 м (2H,  $2CH=$ ) ; 6,8 д (2H,  $2CH=$ ) ; 6,95-7,45 (8H,  $C_6H_4$ ).  $^{13}C$ -спектр: 17,8; 29,4; 64,9; 112,9; 112,4; 121,3; 125,5; 125,9; 126,2; 127,9; 130,1; 156,7.

**1,4-бис(2-пропенилфеноксид)бутан.** Выход 98,1% (от теорет.).  $T_{пл.}=80^{\circ}C$ .  $^1H$  ЯМР-спектр (aseton- $d_6$ ,  $\delta$ , м. h.) : 1,91 д (6H,  $CH_3$ ) ; 2,03 т (4H,  $CH_2$ ) ; 4,1 т (4H,  $O-CH_2$ ) ; 6,15 м (2H,  $CH=$ ) ; 6,65-7,1 м (8H,  $2Ar$ ) ; 7,32 д (2H,  $CH=$ ).  $^{13}C$  ЯМР-спектр: 18,9; 26,3; 67,6; 112,8; 121,7; 124,9; 126,1; 127,2; 127,3; 127,5; 156,4. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 1244 (CO); 1453, 1580, 3034 (arom.); 1646 (C=C); 2927, 2959 ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ).

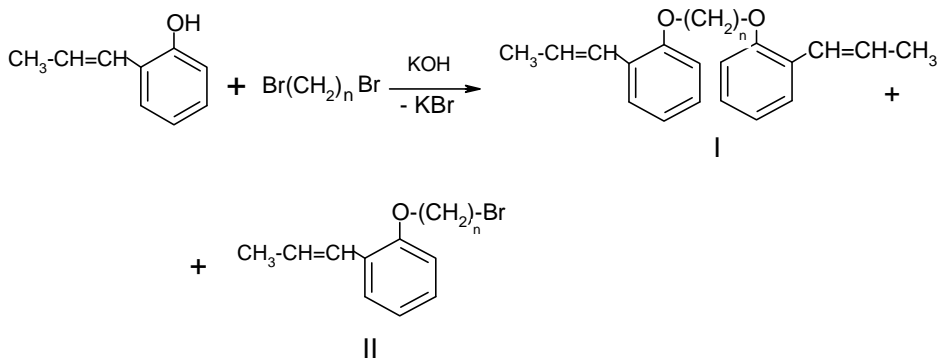
**1-(2-пропенилфеноксид)-2-бромэтан.** Выход 36% (от теорет).  $T_{qay.}=103^{\circ}C$  (0,2 мм рт.ст.)  $n_D^{20}=1,511$ ;  $d_4^{20}=1,219$ .

**1-(2-пропенилфеноксид)-3-бромпропан.** Выход 44% (от теорет).  $T_{qay.}=108^{\circ}C$  (0,2 мм рт.ст.)  $n_D^{20}=1,515$ ;  $d_4^{20}=1,237$ .

**1-(2-пропенилфеноксид)-4-бромбутан.** Выход 56,4% (от теорет).  $T_{qay.}=112^{\circ}C$  (0,2 мм рт.ст.)  $n_D^{20}=1,519$ ;  $d_4^{20}=1,250$ . ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 1239 (C-O); 1489, 1597, 3038 (arom); 1636 (C=C); 2934, 2959 ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ).

### Обсуждение результатов

Реакция 2-пропенилфенола с дибромалканами проводилась по нижеследующей схеме:



$n = 2-4$

Результаты проведенных исследований показывают, что реакцию 2-пропенилфенолов с дибромаканами можно проводить по направлению получения продукта I или II.

Поэтому для нахождения оптимальных условий в указанных направлениях проведения реакции 2-пропенилфенола с дибромалканами было изучено влияние температуры, соотношения исходных мономеров, продолжительности на выход целевых продуктов на примере взаимодействия 2-пропенилфенола с 1,4-дибромбутаном при различных температурах (60, 70, 80, 100<sup>0</sup>С).

Выявлено, что в среде изопропилового спирта при увеличении температуры от 60 до 80<sup>0</sup>С выход 1,4-бис(2-пропенилфеноксид)бутана (I) достигает 65%. А в среде изобутилового спирта при температуре 100<sup>0</sup>С выход I не сильно отличается от выхода его при 80<sup>0</sup>С (68%). Поэтому для проведения выбрана оптимальная температура 80<sup>0</sup>С.

Результаты исследований влияния мольного соотношения реагирующих веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние мольного соотношения исходных реагентов на выход соединений I и II (Температура 80<sup>0</sup>С)**

Соотнош. 2-пропенилфенола к 1,4-дибромбутану, моль	Продолж., мин.	Выход 1,4-бис(2-пропенилфеноксид)бутана, % (масс.)	Выход 1-(2-пропенилфеноксид)-4-бромбутана, % (масс.)
1:1	30	31,6	37,3
2:1	30	46,2	26,7
2,5:1	30	65,2	15,7
3:1	60	86,3	2
3:1	120	85,8	3,1
3:1	30	88,0	2,7
3:1 <sup>1</sup>	30	98,1	-
3:1 <sup>2</sup>	30	83,6	2,1
1:1,5	30	10,6	45,0
1:1,5	60	5,3	52,3
1:1,5 <sup>2</sup>	60	9,8	33,3
1:2	30	2,7	56,4
1:2 <sup>1</sup>	30	1,6	67,9
1:2,5	30	-	49,6

<sup>1</sup> в присутствии промотора KJ

<sup>2</sup> реакция проводится при температуре 100<sup>0</sup>С

Как видно из табл.1, при увеличении количества 2-пропенилфенола увеличивается выход бис-эфира. И наоборот, при большом количестве 1,4-дибромбутана превосходят монозамещенные продукты. Так, при мольном соотношении 2-пропенилфенола к 1,4-дибромбутану 1 : 1 количество образовавшихся продуктов I и II можно сказать, что одинаково. При увеличении мольного количества 2-пропенилфенола от 1:1 до 3:1 наблюдается постепенное понижение выхода моноэфира от 37,3 до 2%.

Что касается продолжительности реакции, то можно сказать, что при ее увеличении понижаются выходы целевых продуктов.

Следует отметить, что при использовании промотора йодида калия при мольном соотношении 2-пропенилфенола к 1,4-дибромбутану 3:1 выход 1,4-ди(2-пропенилфеноксид)бутана увеличивается на  $\approx 10\%$  и составляет 98,1%, а при соотношении их, равном 1:2 выход 1-(2-пропенилфеноксид)-4-бромбутана составляет 67,9%.

Из проведенных исследований также видно, что при проведении реакции при температуре 95-100<sup>0</sup>С наблюдается также относительное понижение выходов продуктов I и II, а также незначительного образования продуктов димеризации.

Также показано, что наибольших выходов во всех случаях можно достичь используя в качестве дибромалкана – 1,4-дибромбутана.

Таким образом, из проведенных всесторонних исследований можно сделать вывод о том, что меняя условия реакции можно получить целевые продукты I и II с высокими выходами. Так, при температуре 80<sup>0</sup>С, соотношении 2-пропенилфенола к 1,4-дибромбутану, равном 3:1, продолжительности 0,5 час в присутствии промотора йодида калия можно получить продукт I с выходом 98,1% (от теорет.). Продукт II с высоким выходом (67,9%) можно получить при температуре 80<sup>0</sup>С, соотношении 2-пропенилфенола к 1,4-дибромбутану, равном 1:2, продолжительности 0,5 час в присутствии промотора йодида калия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: БГУ, 2002, 246 с.
2. Байрамов М.Р., Джавадов М.А., Агаева М.А. Синтез пространственно затрудненных изопрпенилфенолов и создание экологически безопасных стабилизаторов на их основе // Вестник БУ, 2003, №1, с.68-72.
3. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Гаджиев М.М., Агаева М.А., Джавадов М.А., Алиева С.Г. Исследование реакции сополимеризации аминометилированных производных 4-изопрпенилфенола со стиролом // Вестник БУ, 2005, №1, с.14-19.
4. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Гаджиев М.М., Агаева М.А., Кулиева С.А., Алиева С.Г. Получение азотсодержащих антиоксидантов на основе соолигомеров изопрпенилфенола со стиролом // Азерб.хим. журн., 2005, №2, с.34-37.
5. Пат 7018570 США, смеси, адсорбирующие УФ-лучи и стабилизированные ими полимерные композиции, МПК<sup>6</sup> C09 K 15/16, 2006//РЖХ 2007, 07.06-19Т.36п.
6. Crivello J.V., Carter A.M., Ramdas A. Synthesis and cationic photopolymerization of novel monomers // J.M.S. – Pure Appl. Chem., A 31(11), 1994, p.1807-1827.
7. Crivello J.V., Carter A.M., Bratslavsky S.A. Synthesis, Characterization, and Polymerization of propenyl ether analogues // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry, 1994, v. 32, p. 2895-2909.

\* Работа выполнена при поддержке гранта «50+50» Бакинского Государственного Университета.

## **2-PROPENİLFENOLUN SİMMETRİK DİHALOGENALKANLARLA REAKSİYALARININ TƏDQİQİ**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV, G.M.MEHDIYEVA,  
Ş.Ə.HOSEİNZADƏ, R.Ə.HÜSEYNOVA, S.Q.ƏLİYEVA**

### **XÜLASƏ**

2-Propenilfenolun dihalogenalkanlarla reaksiyası kalium hidroksid iştirakında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, şəraitini dəyişməklə reaksiyanı iki istiqamətdə, yəni tam və yarımçevrilmə məhsullarının alınması ilə aparmaq olar.

Alınan məhsulların quruluşu İQ- və NMR-spektroskopiyası vasitəsilə təsdiq edilmişdir.

## **THE RESEARCH OF THE REACTIONS OF 2-PROPENYLPHENOL WITH SYMMETRIC DIHALOGENALKANE**

**A.M.MAHARRAMOV, M.R.BAIRAMOV, G.M.MEHDIYEVA,  
Sh.A.HOSEYNZADEH, R.A.HUSEYNOVA, S.G.ALIYEVA**

### **SUMMARY**

The article studies the reaction of 2-propenylphenol with dibromoalkane at presence of KOH. It is shown that with changing conditions, the reaction can be carried out in two directions with reception of full and semitransformation products.

The structure of the obtained products have been confirmed the by the data of IR - and NMR-spectroscopy.