

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛТИО-5-ТРЕТ.БУТИЛТИОФЕНОЛА

М.А.Мирзоева, Т.Д.Джафарова, Ф.А.Мамедов, В.М.Кязимов, С.Я.Рзаева

*Институт химии присадок Национальной АН Азербайджана*

*Аминометилированием 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенола синтезированы 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилалкиламинометилсульфиды. Изучены их антиокислительные и противокоррозионные свойства в маслах.*

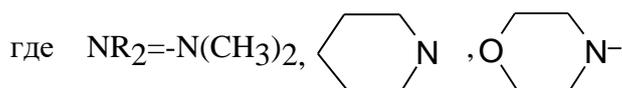
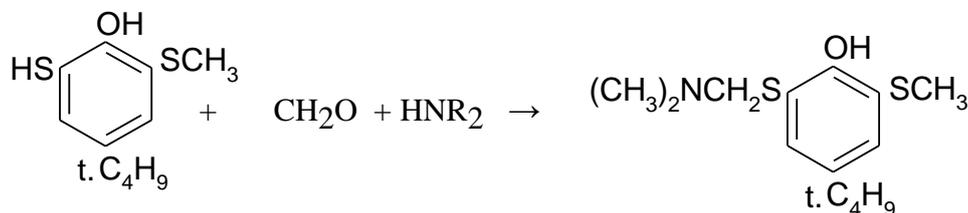
Аминометилированные производные фенолов многие годы привлекают внимание исследователей из-за простоты и легкости метода их синтеза, высокой реакционной способности и широкой возможности их применения [1-3].

Цель наших исследований, по возможности всесторонне изучить влияние различных азот и серасодержащих радикалов на те или иные функциональные свойства производных 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилсульфида (гидрокси-

тиофенилсульфид), синтез которого описан в нашей предыдущей работе [4].

В этой связи нами реакцией конденсации гидрокситиофенилсульфида с эквивалентным количеством вторичного амина и формальдегида синтезирован ряд 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилалкиламинометилсульфидов (гидроксиаминометилтиофенилсульфиды).

Как и в случае гидрокситиофенола [3], аминометилирование гидрокситиофенилсульфидов протекает по свободной SH группе:



Изучение влияния температуры и природы растворителя (бензол, изопропиловый спирт, диоксан) показало, что максимальный выход целевых продуктов наблюдается при 75-80°C в бензольном растворе.

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены элементным анализом (табл.1) и ПМР-спектрами.

В ПМР-спектре 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенил-диметиламинометилсульфида содержатся пять характерных синглетных сигналов с хим.сдвигами 1.21, 2.33, 2.45, 3.70, 7.08 м.д. и уширенный синглет при 11.13 м.д. с от-

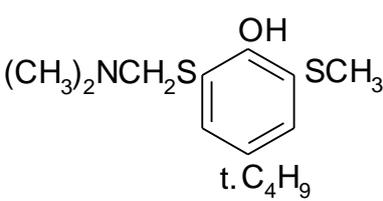
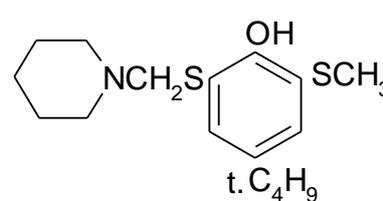
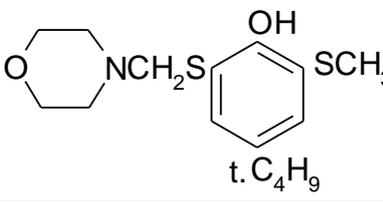
носительными интегральными интенсивностями 9:3:6:2:2:1 соответственно, которые однозначно доказывают наличие трет.бутильной, метилтио-N,N-диметил групп, метиленовой группы (N-CH<sub>2</sub>-S), двух протонов в ароматическом кольце и фенольного гидроксила.

В ПМР-спектре морфолинопроизводного 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенола проявляются следующие сигналы: синглет с  $\delta=1.23$  м.д. (трет.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), синглет с  $\delta=2.33$  м.д.(SCH<sub>3</sub>), триплет с  $\delta=2.70$  м.д. (CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>) и вицинальный КССВ с протоном (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)

$^3Y_{\text{NH}}=50$  гц, синглет с  $\delta=3.67$  м.д.(N-CH<sub>2</sub>-S) с наложенным на него триплетом при 3.73 м.д. (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>), имеющим  $^3Y_{\text{NH}}=5.0$  гц синглет с  $\delta=7.13$  м.д. (два

протона бензольного кольца), уширенный сигнал ОН группы при 9.46 м.д. Интегральные интенсивности всех сигналов четко соответствуют сделанному отнесению.

**Таб. 1.** Физико-химические характеристики 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилалкиламинометилсульфидов

№№ соед.	Формула соединений	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	Элементный состав: Вычислено/найдено, %			
				C	H	S	N
1	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	81-83	<u>58.99</u> 59.04	<u>8.16</u> 8.21	<u>22.46</u> 22.38	<u>4.9</u> 5.1
2	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	84-85	<u>62.72</u> 62.93	<u>8.36</u> 8.27	<u>19.69</u> 19.53	<u>4.3</u> 4.21
3	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68	81-83	<u>58.67</u> 58.34	<u>7.69</u> 7.65	<u>19.58</u> 19.41	<u>4.28</u> 4.6

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилморфолинометилсульфида.** К смеси 4.5 г (0.05 г/мол) 33%-го водного раствора формальдегида и 4.5 г (0.05 г/мол) морфолина по каплям добавляли 11.4 г (0.05 г/мол) 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенола при 20-25° С. Смесь перемешивали в течение 5 часов при температуре 70°С. По окончании реакции отгоняли бензол. Целевой продукт перекристаллизовывали из пропилового спирта.

Аналогичным путем получены остальные представители этого ряда.

**Антиокислительные свойства** исследуемых соединений изучены хемилюминесцентным методом. Этот метод определения эффективности основан на ослаблении свечения масла за счет введения антиоксидантов, возникающего в реакции окисления под действием перекисных радикалов и количества поглощенного кислорода. За меру относительной эффективности выбрана величина  $1-Y/Y_0$  100%, где  $Y/Y_0$  отношение интенсивностей хемилюминесценции ингибированного и неингибированного вазелинового масла.

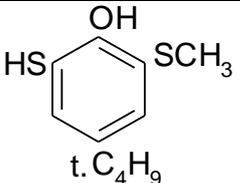
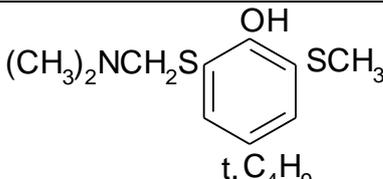
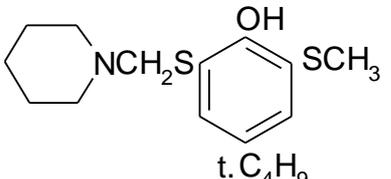
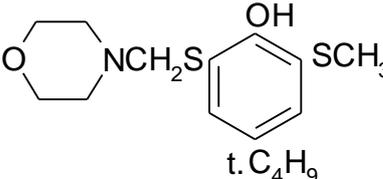
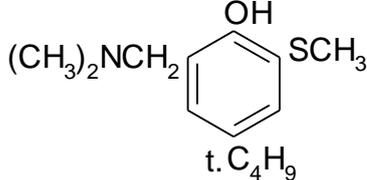
С целью выявления зависимости антиокислительной эффективности соедине-

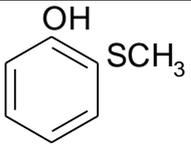
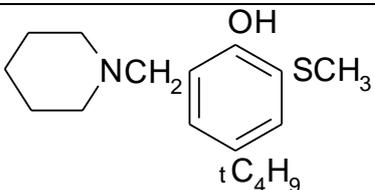
ний от их структуры и состава, нами наряду с синтезированными 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилалкиламино-метилсульфидами были изучены другие производные 2-гидрокси-5-трет.бутилтио-фенилметилсульфида.

Результаты испытаний (табл.3) показали, что среди исследованных соединений наибольшую антиокислительную эффективность, как по поглощению кислорода (89.1%), так и по хемилюминесцентному свечению (82.3%), проявляет 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенол (образец 3). Это можно объяснить наличием двух

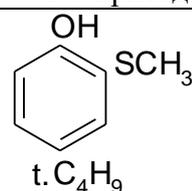
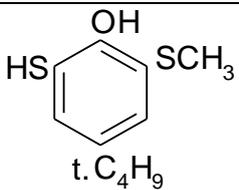
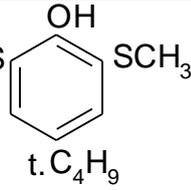
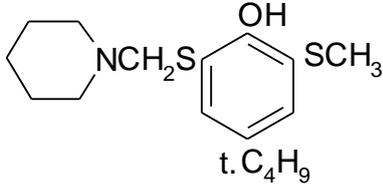
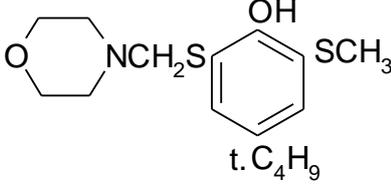
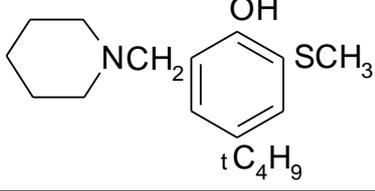
активных (-OH и -SH) функциональных групп. При замещении сульфгидрильного атома водорода на аминотимильную группу антиокислительная эффективность соединений уменьшается (обр.4 , 5, 6). В то же время следует отметить, что соединения (обр. 7, 8, 9, табл.3), в которых аминотимильные радикалы непосредственно связаны с ароматическим ядром, обладают меньшей относительной эффективностью как по поглощению кислорода, так и по хемилюминесцентному свечению, чем аминотимильные производные гидрокситиофенола (обр. 4, 5, 6, табл.3).

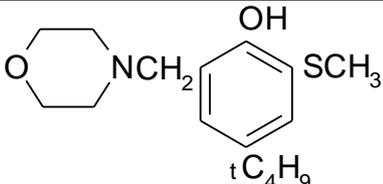
**Таб. 3.** Результаты испытаний антиокислительных свойств исследуемых соединений методом хемилюминесценции

№№ обр.	Формула соединения	Относительная эффективность, %	
		по поглощению кислорода	по хемилюмин. свечению
1	Вазелиновое масло То же + 0.5% присадки	0	0
2	Ионол (эталон)	48.8	60.2
3	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89.1	82.3
4	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58.6	78.5
5	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75.3	71.4
6	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78.8	76.5
7	 t.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	44.0	49.0

8	$(C_2H_5)_2NCH_2$  $t.C_4H_9$	42.5	68.5
9	 $t.C_4H_9$	44.0	49.2

Таб. 4. Противокоррозионные свойства исследуемых соединений в масле М-11

№№ обр.	Формула соединений	Коррозия, г/м <sup>2</sup>
1	Масло М-1 + 1% присадки:	142
2	 $t.C_4H_9$	245
3	 $t.C_4H_9$	21,5
4	$(CH_3)_2NCH_2S$  $t.C_4H_9$	15.5
5	 $t.C_4H_9$	14.8
6	 $t.C_4H_9$	11.0
7	 $t.C_4H_9$	10.04

8		5.9
---	---	-----

**Противокоррозионные свойства** указанных соединений изучены нами в смеси моторного масла М-11 по ужесточенному методу (ГОСТ 13517-68) в присутствии 0.02% нафтената меди в течение 25 часов при 140 С на свинцовых пластинках.

Результаты противокоррозионных испытаний (табл.4) показали, что 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенол (обр.3) практически не влияет, а 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилметилсульфид (обр.2) даже оказывает агрессивное действие на

противокоррозионные свойства моторного масла. Введение алкиламинометильного радикала в сульфгидрильную группу значительно усиливает противокоррозионную активность соединения и снижает коррозию свинцовых пластинок до 15–11 г/м<sup>2</sup> (обр.4-6). Следует отметить, что образцы 7 и 8, отличающиеся от образцов 4, 5 и 6 (табл.4) отсутствием сульфидной серы при ароматическом ядре показали большую противокоррозионную эффективность, чем последние.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев А.П., Рухадзе Е.Г., Зацускалова С.Ф. //ЖОХ. 1952. С.122.
2. Кулиев А.М., Джафарова Т.Д., Мамедов Ф.Н. и др. //Аз.хим.ж. 1980. №3. С.45.
3. Кулиев А.М., Алиев Ш.Р., Мамедов Ф.Н. и др. //ЖОрХ. 1976. Т.12. вып.5. С.426.
4. Джафарова Т.Д., Мирзоева М.А., Мамедов Ф.А. и др. // Химические проблемы. 2008. №2. С.322.

### 2-HİDROKSI-3-METİLTİO-5-ÜÇLÜBUTİLTİOFENOLUN AMİNOMETİL TİYORƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

*M.Ə.Mirzəyeva, T.C.Cəfərova, F.Ə.Məmmədov, V.M.Kazımov, S.Y.Rzayeva*

*2-Hidroksi-3-metiltio-5-üçlübutilfenolun formaldehid və ikili aminlərlə aminometilləşməsilə 2-hidroksi-3-metiltio-5-üçlübutilfenilalkilaminometilsulfidlər sintez edilmiş, sürtkü yağların tərkibində onların oksidləşməyə və korroziyaya qarşı xassələri öyrənilmişdir.*

### SYNTHESIS AND ANALYSIS OF AMINOMETIL DERIVATIVES OF 2- HYDROKSY-3-METHILTHIO-5-t.BUTYL-THIOPHENOL

*M.A.Mirzayeva, T.J.Jafarova, F.A.Mamedov, V.M.Kazimov, S.Y.Rzayeva*

*Aminomethylation of 2-hydroksy-3-methylthio-5-t.butylphenol by secondary amines and formaldehyde 2-hydroksy-3-methylthio-5-t.butylphenylalkilaminomethylsulfydes has been synthesized. Antioxidation and anticorrosion properties of compounds have been examined.*