

УДК 547.562

А. Магеррамов, д-р хім. наук, М. Мирзоева, канд. хім. наук, В. Гасанов, канд. хім. наук,
Н. Садыхова, канд. хім. наук, М. Аллахвердиев, д-р хім. наук, О. Хиля, канд. хім. наук, В. Іщенко, канд. хім. наук

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНИХ ПОХІДНИХ 1-ГЕПТИЛТІО-3-(О-ХЛОРФЕНОКСИ)-2-ПРОПАНОЛА

При взаємодії 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанолу із о-хлорфенолом у лужному середовищі синтезовано 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-хлорпропанол, на основі якого одержані карбамати, тіокарбамати, ацил-, алкоксиметили і амінометильні похідні. Була досліджена можливість використання синтезованих речовин в якості антикорозійних і антимікробних присадок до мастил.

By the interaction of 1-heptylthio-3-chlor-2-propanol with o-chlor-2-propanol with o-chlorphenoxy in alkaline medium has been synthesized 1-heptylthio-3-(o-chlorphenoxy)-2-chloropropanol on the base of which received their carbamates, thiocarbamates, acyl-, alcoxsimethyl- and aminomethyl derivatives. Synthesized compounds were investigated as anticorrosive and antibacterial additives for lubricant oils.

Вступ. Як відомо, у якості антиоксидантних і протикорозійних присадок широко застосовуються різні нітроген- та сульфурвмісні похідні фенолів. Спільна присутність цих елементів надає присадкам кращі антиоксидантні і протикорозійні властивості в порівнянні зі сполуками, що містять окремо тільки нітроген або сульфур [2]. У продовження досліджень в області синтезу різних класів нітроген- та сульфурвмісних речовин і вивчення їхніх функціональних властивостей [1, 3, 4, 6] нами були синтезовані й досліджені 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол та його різні похідні.

Об'єкти та методи дослідження.

¹H-спектри зареєстровані на спектрометрі Specord 75-IR у тонкому шарі для рідких і у вазеліновій олії для твердих сполук. Спектри ¹H ЯМР – на приладі Bruker – 300 МГц.

Аналіз методом ГРХ проведений на хроматографі "ЛХМ-8 МД" модель №5 [190 °С, колонка 1000х3 мм, нерухома фаза – Lukopren G-1000, 5% на носії Cromaton NAW-HMDS (0.25-0.315 мкм)].

Вплив речовин (II-IX) на протикорозійні властивості олії М-11 вивчали, застосовуючи 0,5-1,0% розчини речовин (II-IX) у олії М-11. Антикоровісні властивості визначали на приладі "ДК-НАМИ" при температурі 140 °С впродовж 25 год (ДЕРЖСТАНДАРТ 20502-75).

Вплив сполук (X-XVI) на антимікробні властивості олії М-11 було досліджено з використанням їх розчинів у олії М-II у концентрації 0,5-1,0%. Антимікробні властивості визначені в термовологокамері за ДЕСТ 9.023-74 і ДЕСТ 9.052-75, а також методом Лунки. Досліди проводилися при температурі 28-30 °С впродовж 2-3 діб. Як тест-організми були використані гриби (Candida tropicalis, Aspergillus niger) і бактеріальні (Mycobacterium lacticola, Pseudomonas aeruginosa) культури.

Методики синтезу.

1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I). До суміші 12,85 г о-хлорфенолу і 10 г 40%-ного водного розчину NaOH при 75-80 °С і енергійному перемішуванні по краплях додають 22,48 г 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанолу (1). Потім суміш перемішують 4-5 год при тій же температурі. Суміш охолоджують, розбавляють бензолом, промивають спочатку 5%-ним водним розчином лугу, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчаноокислим натрієм. Після відгону розчинника залишок переганяють у вакуумі. Одержують 22,5 г (71%) 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанолу (I) з наступними фізико-хімічними характеристиками: Т. кип. 222-223°С/1мм рт. ст., n_D^{20} = 1,5342, d_4^{20} = 1,1150, M_{rD} знайд. 88,37, обчисл. 88,92.

Знайдено, %: С 60,61; Н 7,81; Cl 11,09; S 10,04 для C₁₆H₂₅ClSO₂.

Обчислено, %: С 60,64; Н 7,94; Cl 11,18; S 10,11.

1-Гептилтіометил-2-(о-хлорфенокси)-етил-N-фенілкарбамат (II). До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу при 80-85 °С по краплях додають 2,38 г фенілізоціаната, розчиненого в 20 мл безводного бензолу. Суміш перемішують ще 6-8 год, охолоджують, відганяють 2/3 об'єму бензолу й додають 25 мл безводного гексану. При цьому випадають безбарвні кристали, які відфільтровують і перекристалізують із суміші гексан-бензол, (3:1).

Аналогічно синтезують і очищують сполуки (III-VII), вихід 62-66% (табл.1).

1-Гептилтіометил-2-(о-хлорфенокси)етил-N-фенілтіокарбамат (VIII). До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу і 2,02 г свіжеперегнаного триетиламіну при 80-85 °С по краплях додають 2,70 г фенілізотіоціанату, розчиненого в 25 мл безводного бензолу. Потім суміш перемішують ще 10-12 год, охолоджують, відганяють 2/3 об'єму бензолу, додають 25 мл безводного гексану і витримують 20-24 год. Кристали, що випали (VIII), відфільтровують, декілька раз промивають бензолом і перекристалізують з гексану.

Аналогічно синтезують і очищують сполуку IX, вихід 60% (табл.1).

1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксиметоксипропан (X). До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу і 3,63 г свіжеперегнаного диметиланіліну при температурі 15-20 °С впродовж 1 години додають 2,41 г свіжеперегнаного α-хлорметилового естеру. Після додавання всієї кількості α-хлорметилового естеру суміш перемішують 1 годину при тій же температурі, а потім ще 4-5 годин при 40-50 °С. Суміш охолоджують, промивають 5%-ним водним розчином соляної кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчаноокислим натрієм. Після відгону розчинника масу, що залишилася, розганяють у вакуумі. У такий спосіб синтезовано 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксипропан (X).

Аналогічно синтезують речовини (XI-XII), вихід 60-65% (табл.1).

1-Гептилтіо-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси)пропан (XIII). До суміші 6,34 г речовини (I), 25 мл безводного бензолу і 3,63 г свіжеперегнаного диметиланіліну при температурі 15-20 °С впродовж 1 години додають 2,25 г хлористого ацетилу. Після додавання всієї кількості хлористого ацетилу суміш перемішують 1 годину при тій же температурі, потім 4-5 годин при 40-50 °С. Суміш охолоджують, промивають спочатку 5%-ним водним розчином соляної кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчаноокислим натрієм. Після відгону розчинника масу, що залишилася, розганяють у вакуумі. Одержують 1-гептилтіо-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси)пропан (XIII), вихід 66% (табл.1).

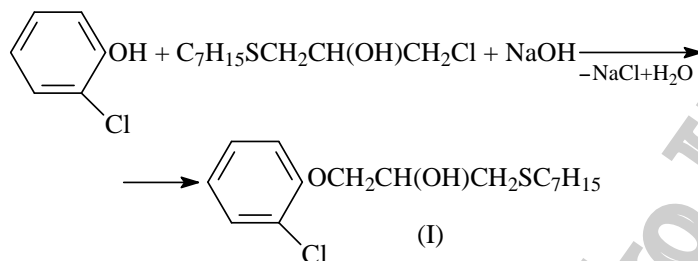
1-Гептилтіо-2-(N,N-диетиламінометокси)-3-(o-хлорфенокси)пропан (XIV). До суміші 6,34 г сполуки (I), 0,6 г параформу і 30 мл безводного бензолу по краплях, при кімнатній температурі (15-20 °С) і перемішуванні протягом 0,5 години додають 1,46 г диетиламіну. Перемішування продовжують ще 1 годину при тій же температурі, а потім 2 години при 40-50 °С. Після відгону бензолу з маси, що залишилася, розгоном у вакуумі виділяють

3-гептилтіо-2-(N,N-диетиламінометокси)-3-(o-хлорфенокси) пропан (XIV).

Аналогічно синтезовані речовини (XV-XVI), вихід 65-70% (табл.1).

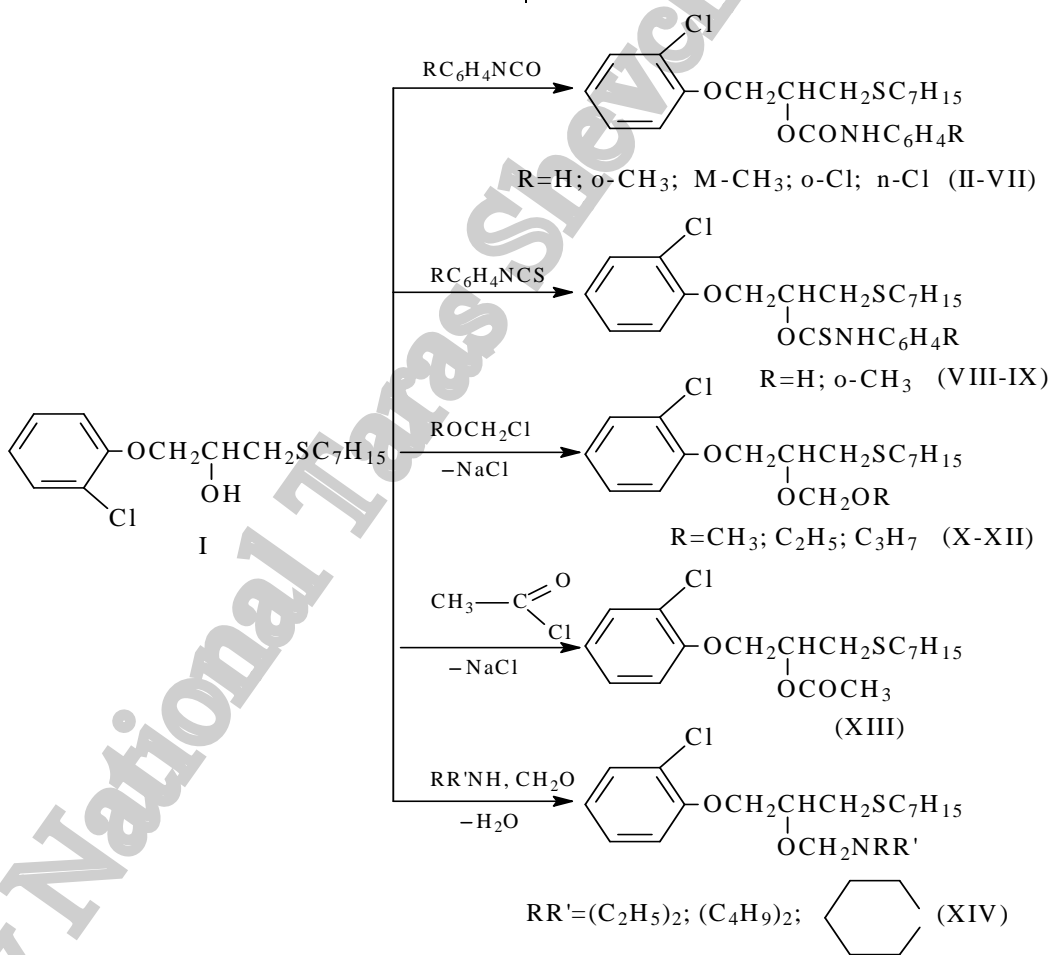
Результати та обговорення.

1-Гептилтіо-3-(o-хлорфенокси)-2-хлорпропанол (I) був синтезований з 71% виходом при взаємодії 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанолу із o-хлорфенолом у лужному середовищі.



1-Гептилтіо-3-(o-хлорфенокси)-2-пропанол (I) – прозора рідина, із характерним запахом і ступенем чистоти 99,5% (визначено методом ГЖХ). В ІЧ-спектрах спостерігаються характерні для гідроксильних груп широкі смуги поглинання в області 3430-3450 см⁻¹.

Дією на 1-гептилтіо-3-(o-хлорфенокси)-2-пропанол (I) ароматичними ізоціонатами, ізотіоціонатами, α-хлорестерами, хлорангідридами й вторинними амінами в присутності формальдегіду були синтезовані відповідні похідні за нижченаведеною схемою:



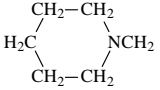
Карбамати (II-VII) - безбарвні кристали, добре розчинні в ацетоні й хлороформі. Тіокарбамати (VIII-IX) – жовтуваті кристали з характерним запахом, розчинні в різних органічних розчинниках (табл. 1). Алкоксимети-

льні-, ацильні- і алкіламінометильні похідні (X-XVI) – прозорі, розчинні в різних органічних розчинниках рідини з характерним запахом (табл.1)

Таблиця 1.

Фізико-хімічні константи сполук II-XVI

Фізико-хімічні константи 1-гептилтіометил-2-(<i>o</i> -хлорфенокси)етил- <i>N</i> -арилкарбаматів і тіокарбаматів (II-IX)										
№	R	X	Вихід, %	T _{пл} , °C	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %		
					N	S		N	S	
II	H	O	65	69-70	3,16	7,29	C ₂₃ H ₃₀ CINSO ₃	3,21	7,35	
III	<i>o</i> -CH ₃	O	65	70-71	3,03	7,04	C ₂₄ H ₃₂ CINSO ₃	3,11	7,12	
IV	<i>m</i> -CH ₃	O	66	71-72	3,04	7,07	C ₂₄ H ₃₂ CINSO ₃	3,11	7,12	
V	<i>o</i> -Cl	O	64	78-79	2,83	6,73	C ₂₃ H ₂₉ Cl ₂ NSO ₃	2,97	6,81	
VI	<i>m</i> -Cl	O	63	77-78	2,84	6,70	C ₂₃ H ₂₉ Cl ₂ NSO ₃	2,97	6,81	
VII	<i>p</i> -Cl	O	62	80-81	2,81	6,71	C ₂₃ H ₂₉ Cl ₂ NSO ₃	2,97	6,81	
VIII	H	S	61	130-131	3,00	14,11	C ₂₃ H ₃₀ CINS ₂ O ₂	3,09	14,18	
IX	<i>o</i> -CH ₃	S	60	135-136	2,93	13,68	C ₂₄ H ₃₂ CINS ₂ O ₂	3,00	13,75	

Фізико-хімічні константи алкоксиметокси-, ацилокси- і алкіламінометокси похідних 1-гептилтіо-3-(<i>o</i> -хлорфенокси)-2-пропанола (X-XVI)											
№	R	T _{кип.} , °C (р, мм рт. ст.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Знайдено, %		Обчислено, %		Формула
					Знайдено	Обчислено	N	S	N	S	
X	CH ₃ OCH ₂	220-221 (1)	1. 5286	1,1102	100,20	100,23	-	8,81	-	8,88	C ₁₈ H ₂₉ CISO ₃
XI	C ₂ H ₅ OCH ₂	224-225 (1)	1. 5252	1,1010	104,40	104,87	-	8,49	-	8,55	C ₁₉ H ₃₁ CISO ₃
XII	C ₃ H ₇ OCH ₂	230-231 (2)	1. 5220	1,0882	109,02	109,51	-	8,18	-	8,24	C ₂₀ H ₃₃ CISO ₃
XIII	CH ₃ CO	192-193 (1)	1. 5278	1,0987	100,56	100,84	-	8,84	-	8,93	C ₁₈ H ₂₇ CISO ₃
XIV	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂	221-222 (3)	1. 5290	1,0658	116,33	116,18	3,40	7,88	3,48	7,97	C ₂₁ H ₃₆ CINSO ₂
XV	(C ₄ H ₉) ₂ NCH ₂	231-232 (3)	1. 5262	1,0439	134,54	134,76	2,97	6,88	3,05	6,99	C ₂₅ H ₄₄ CINSO ₂
XVI		212-213 (3)	1. 5370	1,0924	118,37	118,77	3,31	7,65	3,38	7,74	C ₂₂ H ₃₆ CINSO ₂

Таблиця 2

Результати випробувань антимікробних та протикорозійних властивостей синтезованих сполук

Вплив синтезованих сполук на протикорозійні властивості олії М-11				Результати випробувань антимікробних властивостей синтезованих сполук у олії М-11						
№	Шифр присадки	Вміст присадки у олії, % мас.	Корозія, г/м ²	Шифр присадки	Концентрація, %	Зона пригнічення росту мікроорганізмів у см				
						Гриби		Бактерії		
<i>Candida tropicalis</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Mycobacterium lacticola</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>							
1.	Олія М-11	-	180-200	X	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
2.	Те ж + II	0,5 1,0	60,4 47,5							
3.	Те ж + III	0,5 1,0	59,9 47,2		1,0	0,6	0,6	0,6	0,6	
4.	Те ж + IV	0,5 1,0	59,4 47,0							1,0
5.	Те ж + V	0,5 1,0	64,6 51,3		1,0	0,6	0,5	0,5	0,6	
6.	Те ж + VI	0,5 1,0	63,6 50,1							1,0
7.	Те ж + VII	0,5 1,0	61,2 50,0		1,0	0,6	0,5	0,5	0,6	
8.	Те ж + VIII	0,5 1,0	31,3 20,6							1,0
9.	Те ж + IX	0,5 1,0	30,1 19,8		1,0	0,6	0,5	0,5	0,6	
10.	Те ж + ІХП-21	0,5 1,0	61,2 48,2							1,0
	Олія М-11 без присадок*	0			+	+	+	+		

* (+) – численний ріст мікроорганізмів навколо Лунки й чашки Петрі.

¹³C-спектрах сполук (II-IX) відсутні смуги поглинання в області 2250-2390, 1990-2140 і 3430-3450 см⁻¹, характерні для ізоціонатної, тїоізоціонатної і гідроксильної груп, але є смуги поглинання в області 1715-1725, 1480-1510 і 3300-3330 см⁻¹, що свідчать про наявність відповідно карбаматної, тіокарбаматної і NH-груп [5].

У ЯМР спектрі 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанолу (I) в сильнополюї області (δ 0,91 м.ч.) спостерігається триплет протонів кінцевої метильної групи. Сигнали трьох протонів ацетильної групи у вигляді синглету спостерігаються в області 2,25 м.ч. Мультиплет в області 2,30-3 м.ч. відноситься до сигналів протонів двох метиленових груп, зв'язаних з атомами сульфуру. Широкий синглет (4,17 м.ч.) відповідає резонансному поглинанню протона гідроксильної групи. В області 3,67 м.ч. спостерігається мультиплет метиногового протона. Існування в молекулі сполуки (I) вторинних гідроксильних груп було підтверджено даними ¹H ЯМР-спектроскопії продукту реакції ацилювання. В спектрі ЯМР ¹H 1-гептилтіо-2-ацетилокси-3-(о-хлорфенокси)пропану (XIII) присутній сигнал, що відповідає протону метиногової групи і зміщений на 1,6 м.ч. у більш слабке поле у порівнянні з сигналом такого ж протону у вихідній сполуці (I). Наявні в літературі [7] дані про визначення характеру первинних і вторинних гідроксильних груп вказують на те, що після ацилювання сигнал протону, зв'язаного з атомом карбону, у випадку первинних спиртів, зміщується на 0,5 м.ч., а у випадку вторинних спиртів – на 1,00-1,15 м.ч. у слабке поле в порівнянні з вихідним спиртом. У нашому випадку спостерігається зміщення на 1,6 м.ч. Це свідчить про те, що в синтезованій сполуці (XIII) гідроксильна група знаходиться біля вторинного атома карбону. В слабкому полі (7,4-7,8 м.ч.) спостерігається мультиплет протонів ароматичного кільця.

Спектри ЯМР ¹H інших синтезованих сполук також підтверджують їх будову. Одержані карбамати й тіокарбамати (II-IX) були випробувані як протикорозійні присадки до мастила М-11 і отримані дані були зіставлені з даними дії присадки "ІХП-21". Результати випробувань (табл. 2) показали, що синтезовані речовини II-IX мають гарні протикорозійні властивості. За своєю ефективністю як протикорозійні присадки синтезовані карбамати, особливо тіокарбамати, рівноцінні дії присадки ІХП-21.

Синтезовані алкоксиметильні, ацильні і алкіламінометильні похідні (X-XVI) були випробувані як антимікробні присадки до мастила М-11. Результати випробувань (табл.2) показали, що речовини (X-XVI) виявляють бактерицидні та фунгіцидні властивості й ефективно діють на пригнічення росту мікроорганізмів у олії М-11 у концентрації 0,5 і 1,0%.

Висновки. Результати біологічних випробувань синтезованих алкоксиметильних, ацильних і алкіламінометильних похідних (X-XVI) показали, що вони є перспективними сполуками з бактерицидними і фунгіцидними властивостями.

1. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. Нефтехимия. – 2001. – Т.41, № 2. – С. 153.
2. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, Л. Из-во Химия, 1985. – С. 46.
3. Рзаева И.А., Садыгова С.Э., Векилова Т.М., Фарзалиев В.М., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. Нефтехимия. – 2005. – Т.45, № 6. – С. 470.
4. Садыгова С.Э., Магеррамов М.А., Аллахвердиев М.А., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Векилова Т.М. Журнал общей химии. – 2003. – Т.73, № 12. – С. 2043.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений, Из-во Мир, Москва, 1977. – 590 с.
6. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М. А., Шамхалова С.А., Рзаева И.А. Журнал прикладной химии, 2004, т.77, № 5, с. 787.
7. Mathias A. Anal.Chim.Acta. – 1964. – V. 31, №6. – P. 598.

Надійшла до редколегії 10.05.09.