УДК 547.55.551.631.4

РЕАКЦИИ АМИНОВ С 1,2-ЭПОКСИПРОПИЛ-3-ФЕНИЛСУЛЬФИДОМ

М.М.Мовсум-заде, Н.Р.Султанова, Г.С.Кязимова, Х.А.Иманова

Институт химии присадок им акад. А.М. Кулиева Национальной АНАзербайджана, AZ 1029, Баку, Беюкшорское шоссе, 2062-й квартал; e-mail: aki05@mail.ru

Взаимодействием аминов с 1,2-эпоксипропил-3-фенил-сульфидом синтезирован ряд тиофениламиноспиртов. Изучены ИК-спектры разбавленных в CCl_4 растворов полученных соединений. Обнаружена способность тиофениламиноспиртов образовывать внутримолекулярные водородные связи, при этом не проявляется участие π -электронов бензольного кольиа.

Ключевые слова: тиофениламиноспирты, вторичные амины, эпоксипропил-3фенилсульфид, внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Аминоспирты и их эфиры являются относительно доступными соединениями, используемыми для синтеза лекарственных препаратов, физиологически активных веществ и других технически важных продуктов с уникальными свойствами. Ранее нами было показано [1], содержащие фенокси-, соединения, алкокси- и аминные группы, обладают высокой антимикробной активностью, а являются эффективными также

ингибиторами коррозии. Простейший способ получения аминоспиртов состоит во взаимодействии α-окисей с аминами или замещении хлора в различных хлоргидринах на аминогруппы.

Нами синтезирован ряд тиофеноксипроизводных 3-аминопропанола-2 взаимодействием аминов (анилина и других вторичных аминов) с 1.2-эпоксипропил-3фенилсульфидом:

$$R = C_2 H_5$$
; à i è ë è i

$$SCH_{2}CH - CH_{2} + HNR_{2} - SCH_{2}CHCH_{2}NR_{2}$$

$$OH$$

$$R = \langle (CH_{2}CH_{2}OH)_{2}; \rangle; \rangle$$

Реакция проводится прибавлением к амину, нагретому до 80-90°C, 1,2-эпоксипропил-3-фенилсульфида и выдерживанием реакционной смеси при температуре 100-110°C в течение 3 часов. Полученные продукты представляют собой высококипящие (или кристаллические) вещества,

физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1. Структура полученных продуктов доказана на примере 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2 характерной для аминоспиртов реакцией с формальдегидом:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2.

К 25г (0.25 г-моль) анилина, нагретого до 80-90°С, добавляли по каплям при перемешивании в течение одного часа 16.6 г (0.1 г-м) 1,2-эпоксипропил-3-фенилсульфида и выдерживали 3 часа при температуре 100-110°С. После перегонки избытка анилина продукт выделяли перегонкой под вакуумом. Т кип. 220-222°С/1 мм рт.ст. Выход 72 % (29 г). Продукт при стоянии кристаллизуется. Т пл. 65°С.

Реакция 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2 с формальдегидом.

Смесь 5 г (0.019 г-моль) 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2 и 1.8 г (0.06 г-м) параформа в растворе бензола нагревали при 80°С 8 – 10 часов. Выделяющуюся в процессе воду удаляли с помощью ловушки Дина-Старка. После прекращения выделения воды отгоняли бензол и перегоняли конечный продукт в вакууме: Т кип. 202 – 205°С/1.4 мм рт.ст. При стоянии продукт закристаллизовался. Т пл – 59°С.

Аналогично синтезированы остальные тиофениламиноспирты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тиофениламиноспирты имеют своем составе протоно-акцепторные центры И В ЭТОМ аспекте являются интересными объектами исследования внутримолекулярных водородных связей (ВВС). Так, в зависимости от строения, синтезированые нами тиофениламиноспирты способны образовывать внутри- и

межмолекулярные водородные связи. В разбавленных растворах CCl₄, когда взаимодействия между молекулами растворенного вещества практически в тиофениламиноспиртах исключаются, ΜΟΓΥΤ реализовываться три типа внутримолекулярных водородных связей (А, Б, В).

Исследование ИК-спектров тиофениламиноспиртов показало, что в области валентных колебаний ОН-группы в разбавленных растворах CCl₄ наблюдается довольно сложная картина, в то время как спектры микрослоя характеризуются одной широкой полосой в области 3400–3900 см⁻¹. Растворы исследованных соединений в области содержат широкую этой интенсивную полосу при 3400 см⁻¹, на коротковолновом крыле наблюдается довольно четкий перегиб. Слабое

поглощение проявляется при 3625 Последнее, согласно данным, приведенным в работах [2,3,4] для простых вторичных спиртов, может быть отнесено несвязанным колебаниям ОН-группы молекуле вторичного спирта. избежать ошибки при отнесении полос в области 3400 см⁻¹, наблюдаемых нами в спектрах тиофениламиноспиртов, рассмотрены спектры 1-тиофенилэтанола-2 (соед. 1, табл. 2), в молекуле которого имеются возможности образования водородной связи с участием π -электронов бензольного кольца и атома серы (A,Б). Наличие в ИКспектре разбавленных растворов (c = $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ м/л) 1-тиофенилэтанола-2 всего двух полос (3625 и 3515 см 1) указывает на то, что реализуется только один тип ВВС. В соответствии с данными, полученными для β -оксисульфидов, полоса при 3645 см отнесена к валентным колебаниям гидроксила, вовлеченного в ВВС с атомом серы, а участие π -электронов бензольного кольца в ВВС не проявляется. В пользу

этого свидетельствует и большая величина сдвига частоты валентного колебания протонодонорной группы, полученная в данном случае ($\Delta v_{OH} = 80 \text{ cm}^{-1}$) по сравнению с величиной, наблюдаемой для π -комплексов в сульфидах ($\Delta v_{OH} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$).

Таким образом, в разбавленных растворах исследованных нами тиофениламиноспиртов реализуется 2 типа внутримолекулярных Н-связей (Б и В) и одновременно присутствует молекулы, в которых ОН-группа находится в свободном состоянии.

Табл. 2. Частоты валентных колебаний гидроксильной группы (v_{OH}) тиофениламиноспиртов. см⁻¹

$N_{\underline{0}}$	Соединение	Раствор в CCl ₄ (5•10 ⁻³ м/л)			Микрослой
		свободные	связанные		
1	C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OH	3625	3515	-	3375
2	$C_6H_5SCH_2CH_2OHCH_2N(C_2H_5)_2$	3620	3543	3403	3407
3	C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ NO	3620	3545	3440	3420
4	C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ N	3615	3543	3460	3440

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Кулиев А.М., Гасанов Б.Р., Агаева Э.А., Билалов С.Б. Исследование водородной связи в β-оксиаминах и β-оксисульфидах. // Журн. Прикладной химии. 1972. №19. стр. 506-509. Kuliev A.M., Gasanov B.R., Agaeva Je.A., Bilalov S.B. Issledovanie vodorodnoj svjazi v β-oksiaminah i β-oksisul'fidah. // Zhurn. prikladnoj himii. 1972. №19. str. 506-509.
- 2. Anet F.A., Bavin H.M. //Can.J.Chem. 1963. № 34. p.1756.

- 3. Eiju Osawa, Tokinobu Kato, Zehichi Fshida. // J.Orq. Chem. 1967. № 32. p.2803.
- 4. Гасанов Н.М., Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Сафаров Ю.Дж. Изучение методов синтеза (оксиалкил)-фталимидов. //Аз. Хим. Журн. 2004. № 4. с.14-17. Gasanov H.M.Farzaliev V.M.Allahverdiev M.A.Safarov Ju.Dzh. Izuchenie metodov sinteza N-(oksialkil)ftalimidov. //Az. Him. Zhurn. 2004. № 4. s.14-17.

1,2-EPOKSİPROPİL-3-FENİLSULFİDİN AMİNLƏRLƏ REAKSİYALARI

M.M.Mövsümzadə, N.R.Sultanova, Q.S.Kazımova, X.Ə.İmanova

AMEA akad.Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu AZ 1029 Bakı, Böyükşor şossesi,2062 məhəllə; e-mail: <u>aki05@mail.ru</u>

1,2-Epoksipropil-3-fenilsulfidə aminlərlə təsir etməklə bir sıra tiofenilaminospirtlər sintez edilmişdir. Alınmış birləşmələrin durulaşdırılmış CCl_4 məhlullarında İQ-spektrləri öyrənilmişdir. Tiofenilaminospirtlərin daxili molekulyar hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək qabiliyyəti müsahidə edilmiş və bununla yanaşı benzol halqasının π -elektronlarının bu əmələ gəlmədə iştirakı izlənilməmişdir. **Açar sözlər:** tiofemilaminospirtlər, ikili aminlər, epoksipropil-3-fenilsulfid, daxili- və molekularası hidrogen rabitəsi.

REACTION OF AMINES WITH 1,2-EPOXYPROPYL-3-PHENYLSULPHIDE

M.M.Movsumzadeh, N.R.Sultanova, G.S.Gasimova, Kh.A.Imanova

Institute of Chemystry of Additives named after acad. A.Guliyev Boyukshor shosse, kv. 2062, Baku AZ 1029, Azerbaijan Republic; e-mail: <u>aki05@mail.ru</u>

A number of thiophenylaminoalcohols has been synthesized by interreaction of 1,2-epoxypropyl-3-phenylsulphide with amines. IR-spectrums of CCl solution-diluted compounds have been studied. The capacity of thiophenylaminoalcohols to form an intra-molecular hydrogen bonds has been revealed; besides, no participation of π -electrons of benzol ring in the formation has not been displayed. **Keywords**: thiophenylaminoalcohols, dual amines, epoxypropyl-3-phenylsulphide, intra- and intermolecular hydrogen bonds.

Поступила в редакцию 04.09.2014.