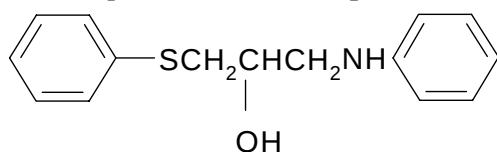


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2.



К 25 г (0.25 г-моль) анилина, нагретого до 80-90°C, 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°C. После перегонки избытка анилина продукт выделяли перегонкой под вакуумом. Т кип. 220-222°C/1 мм рт.ст. Выход 72 % (29 г). Продукт при стоянии кристаллизуется. Т пл. 65°C.

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

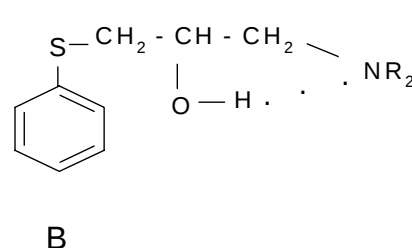
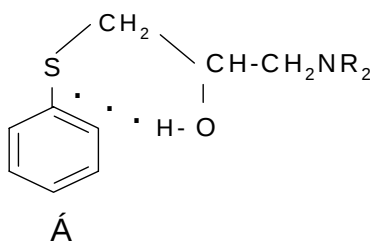
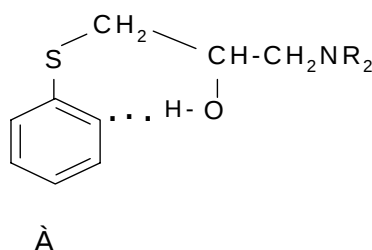
Смесь 5 г (0.019 г-моль) 1-тиофенил-3-анилинопропанола-2 и 1.8 г (0.06 г-м) параформа в растворе бензола нагревали при 80°C 8 – 10 часов. Выделяющуюся в процессе воду удаляли с помощью ловушки Дина-Старка. После прекращения выделения воды отгоняли бензол и перегоняли конечный продукт в вакууме: Т кип.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

Аналогично синтезированы остальные тиофениламиноспирты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

межмолекулярные водородные связи. В разбавленных растворах CCl_4 , когда взаимодействия между молекулами растворенного вещества практически исключаются, в тиофениламиноспиртах могут реализовываться три типа внутримолекулярных водородных связей (А, Б, В).



Исследование ИК-спектров тиофениламиноспиртов показало, что в области валентных колебаний ОН-группы в разбавленных растворах CCl_4 наблюдается довольно сложная картина, в то время как спектры микрослоя характеризуются одной широкой полосой в области 3400–3900 cm^{-1} . Растворы исследованных соединений в этой области содержат широкую интенсивную полосу при 3400 cm^{-1} , на коротковолновом крыле наблюдается довольно четкий перегиб. Слабое

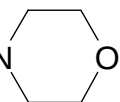
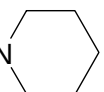
поглощение проявляется при 3625 cm^{-1} . Последнее, согласно данным, приведенным в работах [2,3,4] для простых вторичных спиртов, может быть отнесено к несвязанным колебаниям ОН-группы в молекуле вторичного спирта. Чтобы избежать ошибки при отнесении полос в области 3400 cm^{-1} , наблюдаемых нами в 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 (А,Б). Наличие в ИК-спектре 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^{-1} 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 ($\Delta\nu_{\text{ОН}}=80$ см^{-1}) по сравнению с величиной, наблюдаемой для π -комплексов в сульфидах ($\Delta\nu_{\text{ОН}}\approx 40$ см^{-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 ($\nu_{\text{ОН}}$) тиофениламиноспиртов, см^{-1}

№	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 ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	3620	3543	3403	3407
3	C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ N 	3620	3545	3440	3420
4	C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ N 	3615	3543	3460	3440

ЛИТЕРАТУРА

- Кулиев А.М., Гасанов Б.Р., Агаева Э.А., Билалов С.Б. Исследование водородной связи в β -оксиамилах 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 svyazi v β -oksiaminah i β -oksisul'fidah. // Zhurn. prikladnoj himii. 1972. №19. str. 506-509.*
- Anet F.A., Bavin H.M. // *Can.J.Chem.* 1963. № 34. p.1756.
- Eiju Osawa, Tokinobu Kato, Zehichi Fshida. // *J.Orq. Chem.* 1967. № 32. p.2803.
- Гасанов Н.М., Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Сафаров Ю.Дж. Изучение методов синтеза N-(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.Mövsumzadə, 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: aki05@mail.ru

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 müşahidə edilmiş və bununla yanaşı benzol halqasının π -elektronlarının bu əmələ gəlmədə iştirakı izlənilməmişdir.

Açar sözlər: tiofenilaminospirtlər, ikili aminlər, epoksipropil-3-fenilsulfid, daxili- və molekulası 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 Chemistry of Additives named after acad. A.Guliyev
Boyukshor shosse, kv. 2062, Baku AZ 1029, Azerbaijan Republic; e-mail: aki05@mail.ru

A number of thiophenylaminoalcohols has been synthesized by interreaction of 1,2-epoxypropyl-3-phenylsulphide with amines. IR-spectrums of CCl_4 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 inter-molecular hydrogen bonds.

Поступила в редакцию 04.09.2014.