

Н. И. Медведева (к.х.н., преп.), М. Х. Шарифов (асп.), Ш. Ш. Джумаев (инж.),
У. А. Борисовская (магистрант), М. В. Кадыргулов (асп.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОВ И АМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

N. I. Medvedeva, M. Kh. Sharifov, U. A. Borisovskaya,
Sh. Sh. Dzhumaev, M. V. Kadyrgulov, Yu. G. Borisova

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMINES AND AMIDES CONTAINING 1,3-DIOXACYCLANE FRAGMENT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Используя морфолин и N,N-диметилпропилендиамин, синтезированы амины, амиды и соли, содержащие 1,3-диоксациклановые фрагменты. Определены условия получения целевых продуктов с высоким выходом. Строение полученных солей подтверждено данными ЯМР ^{13}C и ^1H , а также 2D гетероядерных ^1H ^{13}C ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. Электрохимическим методом определена антикоррозионная активность четвертичных солей в модельной агрессивной среде (ГОСТ 9.502-82). Установлено, что наибольшую антикоррозионную активность проявляет 4-[[диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодид, степень защиты которого составила 52% (коэффициент торможения = 1.81).

Ключевые слова: амины; амиды; 1,3-диоксолан, 1,3-диоксан

Amines, amides, and salts containing 1,3-dioxacyclane fragments were synthesized using morpholine and N,N-dimethylpropylenediamine. Conditions for obtaining the target products in high yield were determined. The structure of the obtained salts was confirmed by ^{13}C and ^1H NMR, as well as 2D heteronuclear ^1H ^{13}C NMR experiments of the HSQC and HMBC methods. The anticorrosion activity of quaternary salts in a model aggressive environment (GOST 9.502-82) was determined using an electrochemical method. It was found that 4-[[dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]carbonyl]-4-methylmorpholin-4-ium iodide exhibits the highest anticorrosion activity, the degree of protection for which was 52% (inhibition coefficient = 1.81).

Key words: amines; amides; 1,3-dioxolane, 1,3-dioxane

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Новые методы получения полифункциональных органических соединений, обладающих совокупностью ценных свойств (ингибиторы коррозии, антиокислители, ПАВ, пластификаторы и др.), обработка многопараметровых данных натуральных наблюдений мониторинга водных объектов и гидратообразования» (FEUR-2026-0004).

The work was carried out within the framework of the state assignment on the topic «New methods for obtaining polyfunctional organic compounds with a set of valuable properties (corrosion inhibitors, antioxidants, surfactants, plasticizers, etc.), processing multiparameter data from natural observations of monitoring water bodies and hydrate formation» (FEUR-2026-0004).

Синтез на основе доступного нефтехимического сырья соединений, обладающих антикоррозионной активностью, является одним из важных направлений современной химии ¹. С целью расширения гаммы подобных веществ, содержащих 1,3-диоксацикловый фрагмент, нами осуществлен синтез 4-[[[(диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодида и N¹,N^{1'}-(1,3-диоксан-5,5-диилдиметандиил)-бис[(N²-диметиламинопропил)бензамида]].

Результаты и их обсуждение

Четвертичные аммонийные соли (ЧАС), содержащие циклоацетальный фрагмент способны ингибировать сероводородную коррозию сталей ⁴⁻⁸. Продолжая эти исследования, на основе сложного эфира 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана и монохлоруксусной кислоты **1**, мы синтезировали ЧАС, содержащие циклоацетальную группу и определили их антикоррозионную активность в сероводородсодержащей среде.

Хлорацетат **1** реагировал с морфолином **2** с образованием третичного амина **3** (выход 81%), который был успешно использован для кватернизации реакцией с иодистым метилом (схема 1).

Строение полученных соединений **3**, **4** подтверждено данными ЯМР ¹³C и ¹H, а так же 2D ге-

тероядерных ¹H¹³C ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. Анализ спектров ЯМР ¹³C с привлечением методики dept-135 веществ **3**, **4** показал сохранение 1,3-диоксанового цикла, что подтверждается наличием сигнала углерода при 110-112 м.д. и характерными сигналами метильных групп при C² углеродном атоме в сильной области при 24.9 м.д.

Амиды, содержащие 1,3-диоксановый фрагмент, являются важными субстратами для получения соединений с определенной активностью ^{9, 10}. С этой целью нами был получен 5,5-бис(бромметил)-1,3-диоксан **5**, который реагировал с двукратным избытком N,N-диметилпропилендиамин в среде ДМСО, с получением диамина **7** с выходом 87%. Дальнейшее взаимодействие **7** с бензоилхлоридом в соотношении 1:2 приводило к образованию с выходом 79 % амида **8** (схема 2).

Ряд изученных соединений **4**, **6**, **7** проявили антикоррозионные свойства в модельной агрессивной среде (ГОСТ 9.502-82) в интервале 20–52 %. Наибольшую антикоррозионную активность проявила соль 4-[[[(диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодид, степень защиты которой составила 52% (коэффициент торможения = 1.81). Наименьшую степень защиты (20 %) показал третичный амин (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-карбоксилат.

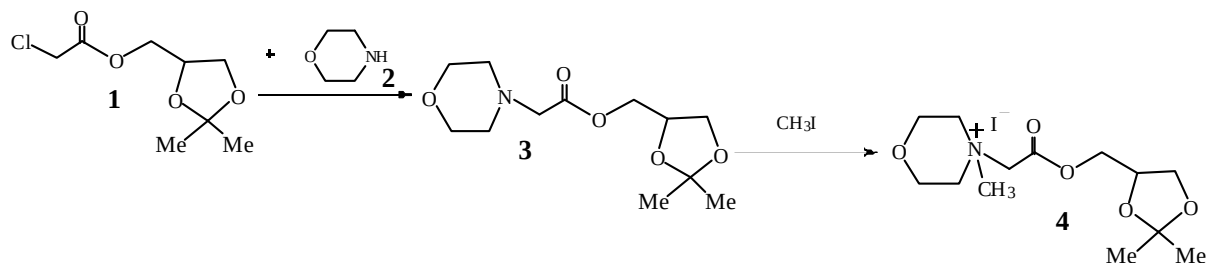


Схема 1

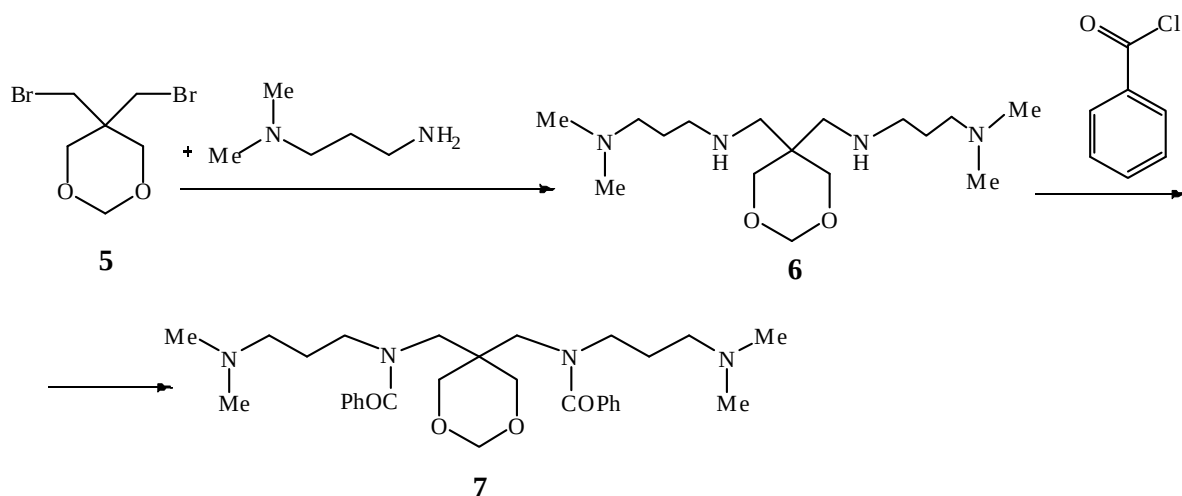


Схема 2

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С, скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С. Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт – SiMe_4 .

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлорацетат 1. Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ².

Методика синтеза соединения **3**. Смесь 20 мл ацетонитрила, содержащей 0.15 моль (20.7 г) K_2CO_3 и 0.1 моль (8.7 г) морфолина кипятили в течение 2 ч. Затем добавляли 0.12 моль (20.8 г) (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлорацетата и кипятили в течение 7 ч. Далее смесь фильтровали в горячем виде, фильтрат упаривали и перегоняли при пониженном давлении.

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-карбоксилат 3. Светло-желтое аморфное вещество, выход 81%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.30 с (3H, CH_3), 1.41 с (3H, CH_3), 3.48-3.56 м (8H, 4CH_2), 3.68-3.72 и 3.92-3.98 м (2H, CH_2), 4.04-4.10 и 4.22-4.28 м (2H, CH_2), 4.30-4.36 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_3), 26.2 (CH_3), 45.2 (2CH_2), 65.6 (CH_2), 65.9 (CH_2), 67.4 (2CH_2), 71.4 (CH), 110.4 (C), 155.8 (C(O)O).

Методика синтеза соли **4**. Соединение **3** 0.1 моль (26 г) растворяли в безводном метилтретбутиловом эфире (50 мл) в завинчивающейся пробирке. Затем к раствору добавляли иодометан (24 мл, 0.4 моль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. К раствору амина в метилтретбутиловом эфире добавляли еще 24 мл иодометана (0.4 моль) и перемешивали еще 48 ч при комнатной температуре. Реакционную массу отфильтровывали, растворитель выпаривали при пониженном давлении, при комнатной температуре.

4-{[(Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил}-4-метилморфолин-4-иум иодид 4. Желтое кристаллическое вещество, выход 67%.

Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.34 с (3H, 1CH_3), 1.41 с (3H, CH_3), 2.28-2.34 м (4H, 2CH_2), 2.81-2.83 м (3H, CH_3), 3.48-3.53 и 3.71-3.75 м (2H, CH_2), 3.82-3.88 м (4H, 2CH_2), 4.12-4.18 и 4.24-4.28 м (2H, CH_2), 4.36-4.42 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_3), 26.4 (CH_3), 29.6 (2CH_2), 35.4 (CH_3), 62.0 (2CH_2), 65.2 (CH_2), 68.6 (CH_2), 73.5 (CH), 112.4 (C), 158.3 (C(O)O).

5,5-Бис(бромметил)-1,3-диоксан 5. Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ³.

Методика синтеза соединения **6**. Смесь 0.2 моль N,N-диметилпропилендиамин (20.4 г) 0.1 моль дибромпроизводного **5** (27.3 г), 30 мл ДМСО интенсивно перемешивали в течение 6 ч при 70–75 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 10 мл 20 %-ного р-ра NaOH, экстрагировали 2 раза по 30 мл диэтиловым эфиром. Полученный органический слой промывали водой (50 мл) до нейтральной среды (проверяли лакмусовой бумагой) и сушили K_2CO_3 . После чего смесь отфильтровывали и упаривали. Остаток перегоняли под вакуумом в атмосфере азота.

$\text{N}^1, \text{N}^{1'}-(1,3\text{-Диоксан-5,5-диилдиметандиил})\text{-бис}(\text{N}^2\text{-диметилпропан-1,2-диамин})$ 6. Белое аморфное вещество, выход 87%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.51-1.55 м (4H, 2CH_2), 2.10 с (12H, 4CH_3), 2.14-2.20 м (4H, 2CH_2), 2.41-2.44 (4H, 2CH_2), 3.60 уш.с (2H, 2NH), 3.15-3.20 (4H, 2CH_2), 3.92-3.98 м (4H, 2CH_2), 4.54-4.61 м (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.4 (2CH_2), 40.8 (C), 44.8 (4CH_3), 48.5 (2CH_2), 53.4 (2CH_2), 57.5 (2CH_2), 73.8 (2CH_2), 93.7 (CH_2).

Методика синтеза амида **7**. В смесь 80 мл бензола, содержащей 0.01 моль (3.16 г) диамина **6**, добавляли 0.02 моль (2.8 г) хлорангидрида бензойной кислоты и 1 мл триэтиламина. Реакционную смесь кипятили в течение 10 ч, охлаждали и отфильтровывали образовавшийся осадок.

$\text{N}^1, \text{N}^{1'}-(1,3\text{-Диоксан-5,5-диилдиметандиил})\text{-бис}[(\text{N}^2\text{-диметиламинопропил})\text{бензамид}]$ 7. Желтый осадок, выход 79%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 2.06-2.12 м (4H, 2CH_2), 2.35-2.45 м (4H, 2CH_2), 3.20-3.30 м (4H, 2CH_2), 3.45-3.55 м (4H, 2CH_2), 3.60-3.70 м (4H, 2CH_2), 4.80-4.90 м (4H, 2CH_2), 7.40-7.45 м (2H, 2CH), 7.50-7.60 м (2H, 2CH), 7.65-7.75 м (2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.9 (2CH_2), 42.1 (C), 43.0 (4CH_3), 46.0 (2CH_2), 46.7 (2CH_2), 57.8 (2CH_2), 75.6 (2CH_2), 93.5 (CH_2), 127.7 (4CH), 128.4 (4CH), 130.2 (2CH), 134.0 (2C), 174.0 (C(O)N).

Литература

1. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. – Уфа: изд-во «Ре-актив», 1997. – 296 с.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G. Z., Zlotskii S. S. Synthesis and Herbicidal and Antioxidant Activity of a Series of Hetero- and Carbocyclic Derivatives of Monochloroacetic Acid. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V.93, №5. – Pp.712-720.
3. Mitkin O.D., Wan Y., Kurchan A.N.; Kutateladze A.G. Synthesis of dithiane-based photolabile molecular systems. // Synthesis. – 2001. – №8. – Pp.1133-1142.
4. Кротова Д.М., Егорова И.Ю. Влияние четвертичных аммониевых и пиридиниевых солей на коррозию металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2012. – №14. – С.71-77.
5. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №12. – С.101-105.
6. Исламутдинова А.А., Хайдарова Г.Р., Дмитриев Ю.К., Сидоров Г.М. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №1. – С.1.
7. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – V.15, №6. – Pp.2283-2297.
8. Seitkalieva M.M., Vavina A. V., Strukova E.N., Samigullina A.I., Sokolov M.R., Kalinina M.A., Ananikov V.P. Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substitutes, Alkyl Chains, and Ester Linkages // ChemSusChem. – 2025. – №18. – P.e202402586.
9. Malin D.H. Enhanced antiopiate activity in peptidomimetics of FMR Famide containing Z-2,3-methanomethionine // Peptides. – 1993. – V.14. – Pp.47-51.
10. Malin D.H. Enhanced antiopiate activity and enzyme resistance in peptidomimetics of FMR Famide containing // Peptides. – 1993. – V.14. – Pp.731-734.

References

1. Rakhmankulov D.L. *Ingibitory korrozii. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion inhibitors. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, Reaktiv Publ., 1997, 296 p.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, no.5, pp. 712-720.
3. Mitkin O.D., Wan Y., Kurchan A.N.; Kutateladze A.G. [Synthesis of dithiane-based photolabile molecular systems]. *Synthesis*, 2001, no.8, pp.1133-1142.
4. Krotova D.M., Egorova I.Yu. *Vliyanie chetvertichnykh ammonievyykh i piridinievyykh soley na korroziyu metallov* [Influence of quaternary ammonium and pyridinium salts on the corrosion of metals]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry], 2012, no.14, pp.71-77.
5. Pankratov, V.A., Sdobnikova, O.A., Shmakova, N.S. *Sintez i svoystva novykh poverkhnostno aktivnykh chetvertichnykh ammonievyykh soley* [Synthesis and properties of new surfactant quaternary ammonium salts]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. Tekhnologiya* [ChemChemTech], 2013, vol.56, no.12, pp.101-105.
6. Islamutdinova A.A., Khaydarova G.R., Dmitriev Yu.K., Sidorov G.M. *Sintez ingibitorov korrozii na osnove chetvertichnykh ammonievyykh soedineniy i analiz zashchitnykh svoystv* [Synthesis of corrosion inhibitors based on quaternary ammonium compounds and analysis of protective properties]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no.1, p.1.
7. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. [New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol.15, no.6, pp.2283-2297.
8. Seitkalieva M.M., Vavina A. V., Strukova E.N., Samigullina A.I., Sokolov M.R., Kalinina M.A., Ananikov V.P. [Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substitutes, Alkyl Chains, and Ester Linkages]. *ChemSusChem.*, 2025, no.18, p.e202402586.
9. Malin D.H. [Enhanced antiopiate activity in peptidomimetics of FMRF amide containing Z-2,3-methanomethionine]. *Peptides*, 1993, vol.14, pp.47-51.
10. Malin D.H. [Enhanced antiopiate activity and enzyme resistance in peptidomimetics of FMRF amide containing]. *Peptides*, 1993, vol.14, pp.731-734.