

March 2024

## SYNTHESIS OF ARYLPROPARGYL ESTERS WITH DIALKYLAMINES AND INVESTIGATION OF SOME OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Dilshod AKHTAMOV

*Navoi State University of Mining and Technology, Navoi, Uzbekistan, dilshod.axtamov.89@mail.ru*

Bakhodir MUKHIDDINOV

*Navoi State University of Mining and Technology, Navoi, Uzbekistan, muhiddinov.b@mail.ru*

Abduhamid MAKHSUMOV

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, maxsumovag@bk.ru*

Abdulahad DJALILOV

*Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, a.t.djalilov@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

---

### Recommended Citation

AKHTAMOV, Dilshod; MUKHIDDINOV, Bakhodir; MAKHSUMOV, Abduhamid; and DJALILOV, Abdulahad (2024) "SYNTHESIS OF ARYLPROPARGYL ESTERS WITH DIALKYLAMINES AND INVESTIGATION OF SOME OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2022: No. 3, Article 6.

DOI: 10.34920/cce202236

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2022/iss3/6>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

## SYNTHESIS OF ARYLPROPARGYL ESTERS WITH DIALKYLAMINES AND INVESTIGATION OF SOME OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Dilshod AKHTAMOV<sup>1</sup> (dilshod.axtamov.89@mail.ru), Bakhodir MUKHIDDINOV<sup>1</sup> (muhiddinov.b@mail.ru),  
 Abduhamid MAKHSUMOV<sup>2</sup> (maxsumovag@bk.ru), Abdulahad DJALILOV<sup>3</sup> (a.t.djalilov@mail.ru)

<sup>1</sup>Navoi State University of Mining and Technology, Navoi, Uzbekistan

<sup>2</sup>Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

<sup>3</sup>Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The aim of the work is the synthesis and study of aryloxyalkylamines used as corrosion inhibitors. As a result of aminomethylation of arylpropargyl ethers, phenoxybutin-2-dimethylamine and phenoxy-butin-2-diethylamine were synthesized against metal corrosion. Based on the research, various factors affecting the synthesis process have been studied: temperature, the nature and concentration of the catalyst, the nature of solvents and the duration of time. As a result, the best solvent for the synthesis process, the catalytic system, the temperature and the duration of the synthesis time were determined. The mechanism of the reaction of aminomethylation of arylpropargyl esters is proposed. The structure of the synthesized substances was confirmed by NMR spectroscopic method.

**Keywords:** Mannich reaction, catalyst, temperature, aminomethylation, time duration, solvent, arylpropargyl ethers, dimethylamine, diethylamine, aryloxyalkylamines

## СИНТЕЗ АРИЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ДИАЛКИЛАМИНАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Дилшод АХТАМОВ<sup>1</sup> (dilshod.axtamov.89@mail.ru), Баходир МУХИДДИНОВ<sup>1</sup> (muhiddinov.b@mail.ru),  
 Абдухамид МАКСУМОВ<sup>2</sup> (maxsumovag@bk.ru), Абдулахад ДЖАЛИЛОВ<sup>3</sup> (a.t.djalilov@mail.ru)

<sup>1</sup>Навоийский государственный горно-технологический университет, Навои, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

<sup>3</sup>Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, Ташкент, Узбекистан

Целью работы является синтез и изучение арилалкиламинов, используемых в качестве ингибиторов коррозии. В результате аминотетирования арилпропаргильных эфиров были синтезированы фенокси-бутин-2-диметиламин и фенокси-бутин-2-диэтиламин против коррозии металлов. Изучены различные факторы, влияющие на процесс синтеза: температура, природа и концентрация катализатора, природа растворителей и продолжительность времени. Определен наилучший растворитель для процесса синтеза, каталитическая система, температура и продолжительность времени синтеза. Предложен механизм реакций аминотетирования арилпропаргильных эфиров. Структура синтезированных веществ подтверждена ЯМР-спектроскопическим методом.

**Ключевые слова:** Реакция Манниха, катализатор, температура, аминотетирование, продолжительность времени, растворитель, арилпропаргильные эфиры, диметиламин, диэтиламин, арилалкиламины

## ARILPROPARGIL EFIRLARINI DIALKILAMINLAR BILAN SINTEZ QILISH VA ULARNING BA'ZI FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARINI O'RGANISH

Dilshod AXAMOV<sup>1</sup> (dilshod.axtamov.89@mail.ru), Baxodir MUXIDDINOV<sup>1</sup> (muhiddinov.b@mail.ru),  
 Abduhamid MAXSUMOV<sup>2</sup> (maxsumovag@bk.ru), Abdulahad DJALILOV<sup>3</sup> (a.t.djalilov@mail.ru)

<sup>1</sup>Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, Navoiy, O'zbekiston

<sup>2</sup>Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>3</sup>Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston

Ishning maqsadi korroziya ingibitori sifatida ishlatiladigan ariloksialkaminlarni sintez qilish va o'rganishdir. Arilpropargil efirlarini aminometillash natijasida metall korroziyasiga qarshi fenoksi-butin-2-dimetilamin va fenoksi-butin-2-diethylamin sintez qilingan. Tadqiqotlar asosida sintez jarayoniga ta'sir qiluvchi turli omillar: temperatura, katalizator tabiati va konsentratsiyasi, erituvchilar tabiati va vaqtning davomiyligi o'rganilgan. Natijada sintez jarayoni uchun eng maqul erituvchi, katalitik tizim, temperatura va sintez vaqti davomiyligi aniqlangan. Arilpropargil efirlarni aminometillash reaksiyalarini mexanizmi taklif etilgan. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi YaMR spektroskopik usul bilan tasdiqlangan.

**Kalit so'zlar:** Mannix reaksiyasi, katalizator, temperatura, aminometillash, vaqt davomiyligi, erituvchi, arilpropargil efirlari, dimetilamin, dietilamin, ariloksialkaminlar

DOI: 10.34920/ccc202236

### Введение

При реакции аминотетирования пропаргильных эфиров в качестве аминовых компонентов использован диэтиламин, а в качестве конденсирующего агента выбран параформ [1-2]. Учитывая, что в пропаргильных эфирах в одном реакционном центре могут участвовать атомы водорода этинила, реакцию аминотетирования проводили в присутствии катализатора в виде монохлорида меди [3-5]. Роль солей меди заключается в образовании π-комплекса с трехсторонней связью, что увеличивает кислотность ацетиленового водорода [6].

Монохлорид меди также образует комплекс с аминами, вызывая подвижность гидроксильной группы в N-гидрокси-метиламине (образующем -ся при реакции формаль-дегида с аминами), что приводит к выделению воды [7-11].

Арилалкиламины являются важными соединениями для органической химии. Наиболее важным и широко используемым аминоалкилированием СН-кислотных соединений является реакция Манниха [1]. Реакция Манниха была предложена во многих процессах биосинтеза, особенно для получения алкалоидных соединений [3, 6]. Реакции типа Манниха

являются одной из наиболее важных реакций углерод-углеродной связи, которая представляет собой органические соединения [7, 12-14]. Они являются важными синтетическими промежуточными продуктами для различных фармацевтических и натуральных продуктов, в защите растений это продукты, обладающие полезными свойствами в медицинской и фармацевтической промышленности [15, 16]. Соединения арилоксиалкинамины используются в качестве ингибиторов коррозии металлов [17, 18]. Важными катализаторами, используемыми в реакции Манниха, являются медь и ее соли [19-22].

В настоящее время мировой металлофонд достигает более 10 млрд тонн, из которых только на долю Российской Федерации приходится более 1,5 млрд тонн. Убытки, вызываемые коррозией металлов в процессе их длительного хранения, транспортирования и эксплуатации, составляют до 4-5% совокупного национального продукта промышленно развитых стран. В США потери составляют около 80 млрд долларов, в Германии – 50 млрд евро, или 4% от общего произведённого национального продукта, в Японии – около 40 млрд долларов в год. Поэтому во всех развитых странах проблемы защиты техники и оборудования от коррозии и защиты окружающей среды были и остаются актуальными.

Соединения арилоксиалкинамины используются в качестве ингибиторов коррозии металлов [17, 18]. Поэтому синтез и исследование ингибиторов коррозии этих соединений является актуальной проблемой органической и неорганической химии.

Целью работы является синтез и изучение арилоксиалкиламинов, используемых в качестве ингибиторов коррозии.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются проп-2-иноксибензол ( $T_{\text{кип.}}=89-90$  °C,  $d=1035$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,462$ ), диметиламин ( $T_{\text{кип.}}=45$  °C,  $d=680$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,078$ ), диэтиламин ( $T_{\text{кип.}}=56$  °C,  $d=707$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,386$ ). В качестве растворителей использованы 1,4- диоксан ( $T_{\text{кип.}}=101$  °C,  $d=1033$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,422$ ), N,N-диметилформамид ( $T_{\text{кип.}}=153$  °C,  $d=944$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,430$ ), диметилсульфоксид ( $T_{\text{кип.}}=189$  °C,  $d=1100$  кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,534$ ), а также формалин

(37% водный раствор формальдегида). В реакциях применяли осушенные и перегнанные растворители: диоксан; ДМФА; ТГФ; ДМСО; Проп-2-иноксибензол были синтезированы по методике [20]. За ходом реакции следили с помощью метода тонкослойной хроматографии на силикагеле (фр. 63–200 мкм, Merck), элюент – гексан и EtOAc в соотношении 1:2 об.

Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре JNM-ECZ400R (Jeol, Япония) при рабочей частоте 400 МГц для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C в растворе CDCl<sub>3</sub>.

#### Синтез фенокси-(бутин-2)-диметиламин

Сущность способа заключается во взаимодействии проп-2-иноксибен-зола с избытком диметиламина в присутствии катализатора ацетат меди(II), взятыми в соотношении проп-2-иноксибензол: диметиламин: ацетат меди(II) = 1,2:1:0,06, в атмосфере аргона в растворе диоксана при температуре 85-90 °C и атмосферном давлении в течение 4-6 ч. Выход фенокси-(бутин-2)-диметил-амин (I) составляет 69-73%.

Найдено, % C-76,19; H-7,94; N-7,41; O-8,46

Вычислено C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO % C-76,17; H-7,92; N-7,38; O-8,43.

#### Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтиламин

Известен катализатор для получения аминометилированных проп-2-иноксибензола, состоящий из суспензии пересыщенного раствора хлористой меди в диоксане (1 г соли в 4 мл диоксана при температуре 95-105 °C в течение 6-8 ч). С участием указанного катализатора получают аминометили-рованные проп-2-иноксибензол взаимодействием 1 экв. терминального ацетиленового соединения с избытком параформальдегида и вторичного амина, в качестве которых выбраны: диэтиламин (1,1-1,3 моля вторичного амина на 1 моль пропаргилового соединения). Выход фенокси-(бутин-2)-диэтиламин (II) составляет 74-78%.

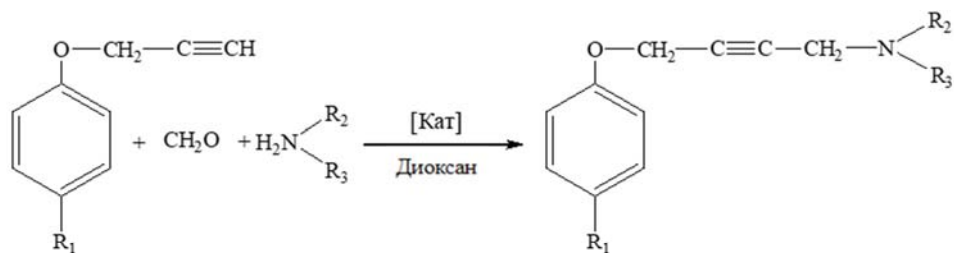
Найдено, % C-77,4; H-8,76; N-6,45; O-7,37.

Вычислено C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO % C-77,40; H-8,73; N-6,43; O-7,35

#### Результаты и обсуждение

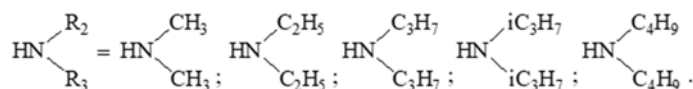
Нами синтезированы арилпропаргиловые эфиры с диалкиламины при различных условиях реакции: температуры, природы и концентрации катализатора, природы растворителей и продолжительности времени реакций.

Процесс получения реакции арилоксиалкинаминов описывается следующим образом:



$R_1 = \text{H, Br, Cl, CH}_3, \text{NO}_2$ ;

$[\text{Kat}] = \text{CuI, CuBr, CuBr}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuCl, CuSO}_4, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .



В качестве вторичных аминов в реакциях использовали диметил и диэтиламин из алкиламинов. Исследованы температурная зависимость выхода фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина в интервале температур 40-120 °С, результаты которых представлены в таблице 1.

Анализ результатов исследования (табл.1) показывает, что самый высокий выход основного продукта образуется в интервале температур 90-100 °С. Дальнейшее повышение температуры до 110-120 °С приводит к снижению выхода основного продукта.

Это, по-видимому, обусловлено, тем что, при температуре свыше 110 °С образуются олигомеры фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина, которые имеют в своем составе тройные связи. Доказательством этого служит повышение вязкости систем с образованием смолообразного соединения.

Также исследовано влияние природы катализатора на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина, таких как  $\text{CuBr}_2, \text{CuBr, CuCl}_2, \text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{CuCl}$ , результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 1

Температурная зависимость выхода фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина

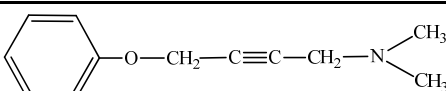
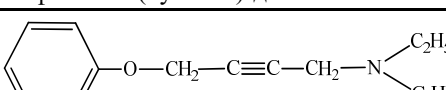
№	Структурная формула и название вещества	Выход продукта, % при температуре, °С								
		40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	 фенокси-(бутин-2)-диметиламин	16,8	28,1	40,7	51,4	60,6	69,3	73,3	54,1	45,5
2	 фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	23,3	34,6	46,1	59,2	67,8	73,3	77,6	68,4	60,2

Таблица 2

Влияние природы катализатора на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина

№	Название вещества	Выход продукта в зависимости от вида катализатора, %						
		CuI	CuBr <sub>2</sub>	CuBr	CuCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CuCl
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламин	38,9	40,1	45,4	52,8	57,6	63,2	73,3
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	41,3	46,2	53,6	62,5	65,8	70,6	77,6

Анализ результатов исследования (табл. 2) показывает, что среди испытанных катализаторов наибольшую активность проявляют однохлористая медь и ацетат меди в присутствии которых выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина составляет 73,3 и 63,2 масс.%, а фенокси-(бутин-2)-диэтиламина 77,6 и 70,6 масс.%, соответственно. Это можно объяснить электродонорными свойствами атомами галогенов, у которых с увеличением электроотрицательности галогенов возрастает каталитическая активность катализаторов.

Каталитическая активность ацетата меди обусловлена образованием  $\pi$ -комплексов с тройными связями, которые приводят к повышению подвижности атомов водорода связанные углеродом с тройной связью. Это способствует повышению скорости реакции аминотетирования.

Среди испытанных катализаторов наибольшую активность проявляли однохлористая медь и ацетат меди. Поэтому исследовано влияние на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина кон-

центрации однохлористой меди, результаты которых представлены в таблице 3.

Анализ результатов исследования (табл. 3) показывает, что самый высокий выход происходит при концентрации 8,0 масс.%. При этом выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина составляет 73,3 и 77,6 масс.%, соответственно.

Выше было отмечено, что ацетат меди (II), также проявляет высокую каталитическую активность в реакциях аминотетирования. Поэтому изучено влияние её концентрации в реакциях аминотетирования, результаты которых представлены в таблице 4.

Анализ результатов исследования (табл. 4) показывает, что высокий выход достигается при концентрации 10,0 масс.%. При этом выход у фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина составляет 63,2 и 70,6 масс.%, соответственно.

Также исследовано влияние на процесс аминотетирования природы растворителей, таких как ДМСО, ДМФА, ТГФ и диоксана, результаты которых приведены в таблице 5.

Таблица 3

**Влияние концентрации хлористой меди (I) на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина**

№	Название вещества	Выход продукта в зависимости от концентрации CuCl (масс.%), %						
		2	4	6	8	10	12	14
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламин	45,8	55,6	62,4	73,3	69,5	65,7	61,6
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	40,5	58,1	70,5	77,6	73,4	68,3	63,9

Таблица 4

**Влияние концентрации ацетата меди (II) на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина**

№	Название вещества	Выход продукта в зависимости от концентрации Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (масс.%), %						
		2	4	6	8	10	12	14
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламин	38,2	53,9	59,4	62,1	63,2	60,4	58,3
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	40,5	49,1	57,5	65,6	70,6	65,3	52,9

Таблица 5

**Влияние природы растворителей на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина**

№	Характеристика веществ	Выход продукта в зависимости от природы растворителя, %			
		ДМСО	ДМФА	ТГФ	Диоксан
	Диполь моменты. Кл·м	3,96	3,82	1,63	0,14
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламин	38,8	51,4	65,3	73,3
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	45,5	62,1	70,6	77,6

Таблица 6

Зависимость выхода фенокси-(бутин-2)-диметиламин и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина от продолжительности времени реакции

№	Название вещества	Выход продукта в зависимости от продолжительности реакции (час.), %								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламина	28,5	45,7	60,7	69,4	73,3	71,4	67,6	62,2	57,4
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламина	34,6	52,7	65,8	73,1	77,6	74,1	66,3	57,8	50,5

Таблица 7

Некоторые физико-химические свойства арилоксиалкинаминов

Название вещества	Брутто формула	Молекулярная масса	T <sub>пл.</sub> , °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>f</sub>
Фенокси-(бутин-2)-диметиламин	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO	189	93-94	0,943	1,482	0,69
Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	217	107-108	0,968	1,498	0,66

Анализ результатов исследования (табл. 5) показывает, что с уменьшением диполь момента растворителей возрастает выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина. Например, в присутствии ДМСО (D=3,96) выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина составляет 38,8 и 45,5 масс.%, соответственно. В присутствии диоксана (D=0,14) выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина составляет 73,3 и 77,6 масс.%, соответственно.

Таким образом, с увеличением полярности растворителей уменьшается выход основных продуктов.

Еще одним из факторов, влияющих на выход продукта в реакции аминотетирования арилпропаргиловых эфиров, является ее продол-

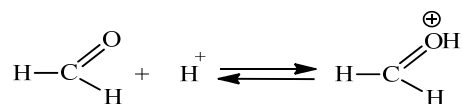
жительность. Исследовано влияние продолжительности реакции на выход фенокси-(бутин-2)-диметиламин и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина, результаты которых приведены в таблице 6.

Анализ результатов исследования показывают (табл. 6), что с увеличением продолжительности реакции до 6 часов выход продукта постепенно возрастает, а дальнейшее увеличение продолжительности реакций приводит к снижению выхода основных продуктов. Это обусловлено, по видимому, образованием олигомерных продуктов реакций.

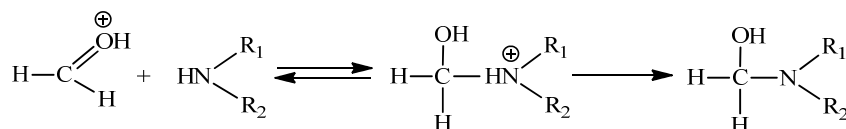
Определены физико-химические свойства синтезированных арилокси-алкинаминов, результаты которых приведены в таблице 7.

Механизм реакции аминотетирования арилпропаргилового эфиров можно предоставить по следующей последовательности:

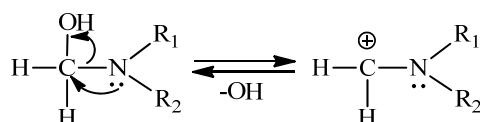
а) протонирование атома кислорода в формальдегиде



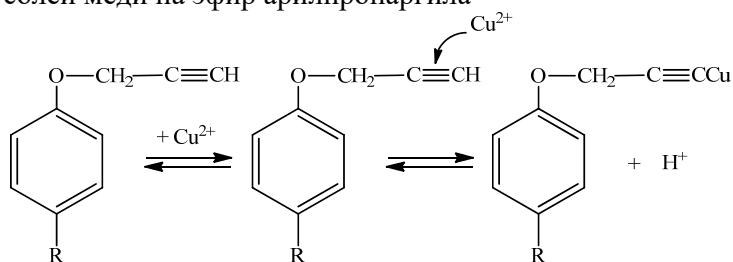
б) нуклеофильная атака вторичного амина на образующийся оксиметил карбоанион



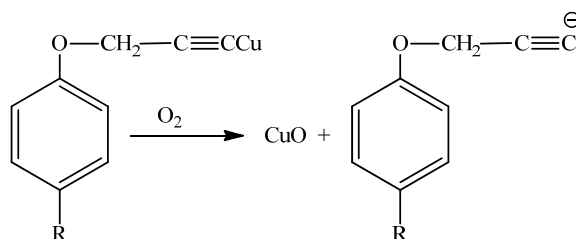
в) в кислой среде образуется карбоиммониевый ион



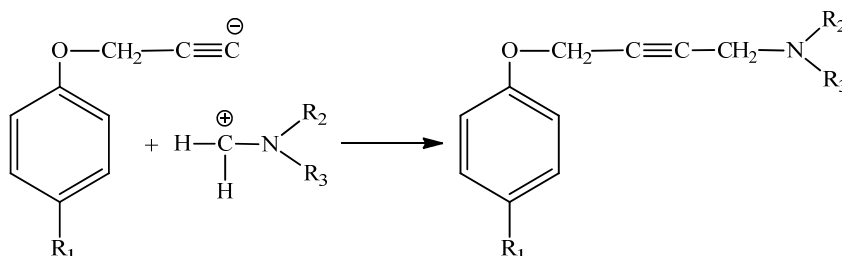
г) действие солей меди на эфир арилпропаргила



д) атом меди в ацетилиниде окисляется температурой и воздухом



е) карбанион реагируя с карбоиммониевым ионом, образует арилоксиалкин-аминов



Структура синтезированных веществ доказана ЯМР спектроскопическим методом. В спектре <sup>1</sup>H ЯМР появляются следующие сигналы протонов: сигналы протонов (H-13 и H-14) 2,36 м.д., (H-8) 4,74-4,75 м.д. и (H-11) 3,61-3,62 м.д. Кроме того, связь между сигналами протонов H-2, H-4, H-6 в спектре фенокси-(бутин-2)-диметиламина

при 6,95-7,01 м.д. и (H-3 и H-5) 7,27-7,30 м.д. подтверждает, предложенную структуру. Кроме того, углерод (C-13 и C-14) в связанных с азотом метильных радикалах составляет 43,97 м.д., метиленовый углерод (C-11) 47,23 м.д. и (C-8) 54,78 м.д. при этом связи, связанные с тремя связями (C-9), составляли 78,76

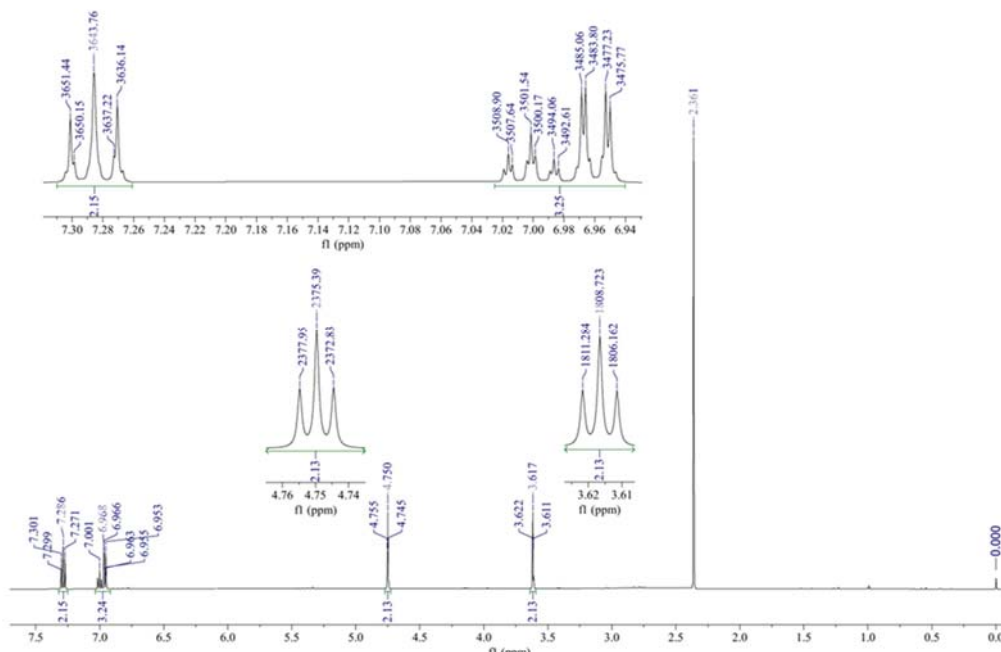


Рисунок 1. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР синтезированного фенокси-(бутин-2)-диметиламина.

м.д. и (С-10) 82,16 м.д., атомы углерода в ароматическом кольце: (С-2 и С-6) 115,22 м.д., (С-4) 121,68 м.д., (С-3 и С-5) 129,92 м.д., (С-1) 157,85 м.д. сигналы в соединении указывают на то, что соединение представляет собой фенокси-(бутин-2)-диметиламин.

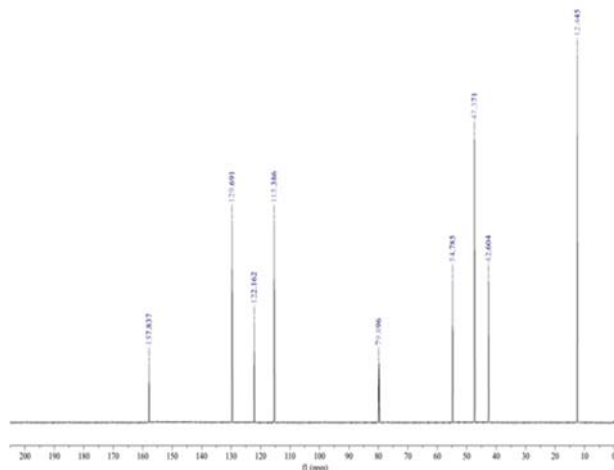
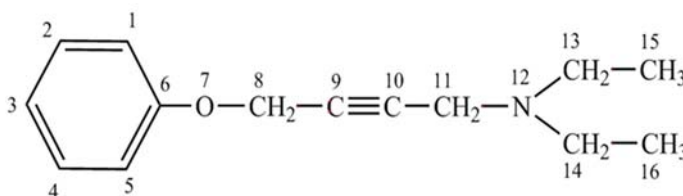


Рисунок 4. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР синтезированного фенокси-(бутин-2)-диэтиламин.

Рисунок 2. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР синтезированного фенокси-(бутин-2)-диметиламин.



Фенокси-(бутин-2)-диэтиламин

ЯМР спектры фенокси-(бутин-2)-диэтиламина состоит из ряда характерных полос, отнесение которых проведено следующим образом: сигналы протонов (Н-15 и Н-16) 1,06-1,10 м.д., (Н-13 и Н-14) 2,67-2,71 м.д., (Н-11) 3,74-3,75 м.д., (Н-8) 4,73-4,75 м.д., (Н-2 и Н-6) 6,95-6,97 м.д., (Н-4) 7,0-7,02 м.д., (Н-5 и Н-3) были при 7,25-7,30 м.д. Кроме того, углерод (С-15 и С-16) в связанных с азотом этильных радикалах составляет 12,44 м.д., (С-13 и С-15) 47,37 м.д., (С-11) 42,60 м.д. при связи, связанные тремя связями (С-9 и С-10), составляли 79,90 м.д., (С-8) 54,78 м.д., атомы углерода в ароматическом кольце (С-2 и С-6) 115,38 м.д., (С-4) 122,16 м.д., (С-3 и С-5)

129,7 м.д., (С-1) сигналы при 157,83 м.д. подтверждают что соединение представляет собой фенокси-(бутин-2)-диэтиламин.

### Закключение

Определено влияние различных факторов таких как, температура, вид и концентрация катализатора, природа растворителей и продолжительность реакций на синтез аррилпропаргиловых эфиров с диалкиламинами. Установлено, что выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина образуется с высоким выходом в интервале

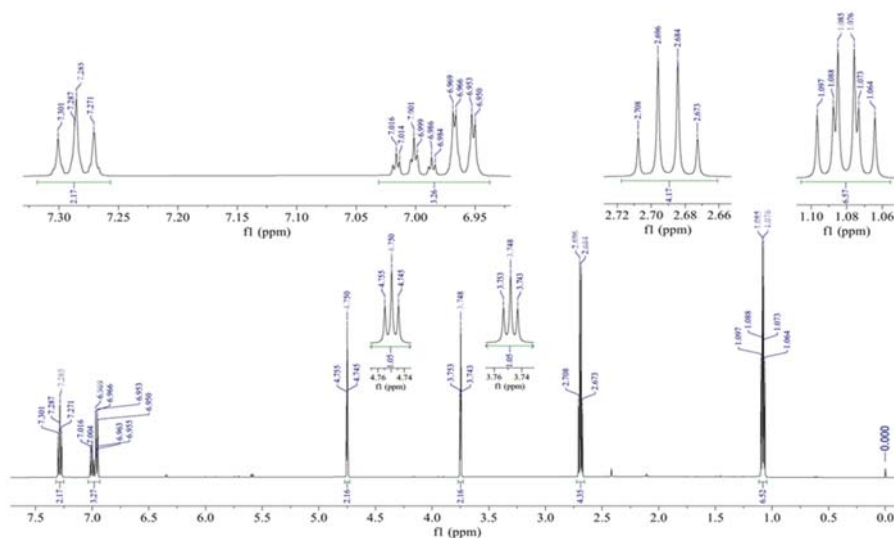


Рисунок 3. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированного фенокси-(бутин-2)-диэтиламин.



температур 90-100 °С.

Выявлено, что среди испытанных катализаторов наиболее активным оказалась однохлористая медь при концентрации 8,0 масс. %.

Исследование влияния на процесс аминометилирования природы растворителей (ДМСО, ДМФА, ТГФ и диоксан) показало, что с увеличением полярности растворителей

уменьшается выход основных продуктов. Предложен механизм реакции аминометилирования арилпропаргильных эфиров.

Структура синтезированных веществ доказана ЯМР спектроскопическим методом. Полученные результаты подтверждают предложенную структуру синтезированных веществ.

#### REFERENCES

1. Surkov V.D., Ljubimov N.V., Nijazov N.A., Timofeev V.P. *Sposob polucheniya smesi fenol'ny'kh osnovaniy Mannikha* [Method of preparing mixture of phenol Mannich bases]. Patent RU, no. 2146666, 2000.
2. Tretyakova E.V., Salimova E.V., Parfenova L.V. Synthesis, modification, and biological activity of propargylated methyl dihydroquinopimarates. *Natural Product Research*, 2020, vol. 36, pp.79-86. DOI: 10.1080/14786419.2020.1762187
3. Dzhemilev U.M., Shaybakova M.G., Titova I.G., Makhmudiyarov G.A., Ramazanov I.R., Ibragimov A.G. *Sposob polucheniya 4-(dimetilamino)-1-alkil-1-metil-2-alkin-1-olov* [Method of preparation of 4-(dimethylamino)-1-alkyl-1-methyl-2-alkyne-1-ol]. Patent RU, no. 2378249, 2009.
4. Yu J., Chen L., Sun J. Copper-Catalyzed Oxy-aminomethylation of Diazo Compounds with N,O-Acetals. *Organic Letters*, 2019, vol. 21, pp. 1664-1667. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00203
5. Yu J., Xu G., Tang Sh., Shao Y., Sun J. Copper-Catalyzed Amino-oxymethylation of Ynamides with N,O-Acetals. *Organic Letters*, 2019, vol. 22, pp. 9076-9079. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03468
6. Erzanov K.B., Kurmankulov N.B., Batyrbekova A.B. *Cyclization of propargyl compounds In the book: Interbioscreen Monographs Series. Selected methods for synthesis and modification of heterocycles*. IBS-Press, 2003, vol. 2, pp. 53-62.
7. Niyazov N.A., Timofeev V.P., Surkov V.D., Lyubimov N.V. *Sposob polucheniya 2,4,6-tris-(n,n-dimetilaminometil)fenola* [Method for the preparation of 2,4,6-tris-(n,n-dimethylaminomethyl)phenol]. Patent RU, no. 2146245, 2000.
8. Gustafsson B., Hakansson M., Jagner S. Complexes between copper(I) chloride and polydentate aromatic amines. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, vol. 350, pp. 209-214. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01548-7
9. Lopes C., Hakansson M., Jagner S. Carbonyl complexes of copper(I) aryloxides. *New Journal of Chemistry*, 1997, vol. 21, no. 10, pp. 1113-1118.
10. John T. Yoke III, Joseph F. Weiss, G. Tollin. Reactions of Triethylamine with Copper(I) and Copper(II). *Inorganic Chemistry*, 1963, vol. 2, no. 6, pp. 1210-1216. DOI: 10.1021/ic50010a028
11. Hakansson M., Lopes C., Jagner S. Copper (I) alkoxides: Preparation and structural characterisation of triphenylmethoxocopper(I) and of an octanuclear form of t-butoxocopper(I). *Inorganica Chimica Acta*, 2000, vol. 304, no. 2, pp. 178-183. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)00081-5.
12. Chukhadzhyan E'O., Gevorkyan A.R., Chukhadzhyan E'I.O., Shakhatuni K.G. Sintez dialkil(4-gidroksi-2-butinil)aminov [Synthesis of dialkyl(4-hydroxy-2-butylnyl)aminov]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2000, vol. 36, no. 9, pp. 1304-1305.
13. Niyazov N.A., Timofeev V.P., Surkov V.D., Lyubimov N.V. *Sposob polucheniya 2-(n,n-dimetilaminometil)-fenola* [Method of preparation of 2-(n,n-dimethylaminomethyl)-phenol]. Patent RU, no. 2144529, 2000.
14. Khamraev K.Sh., Mukhiddinov B.F., Makhsumov A.G., Vapoev Kh.M. [Preparation of 4[N-dipropylamino-(butin-2)-unsaturated] acid and its hypocholesterolemic effect at the molecular level]. *«Bioorganik kimyo dolzarb muammolari» VIII - respublika ilmiy amaliy anzhumani materiallari* [Materials of the VIII-Republican scientific-practical conference "Actual problems of Bioorganic Chemistry"]. Namangan, 2014, pp. 34-35.
15. Shaybakova M.G., Titova I.G., Makhmudiyarov G.A., Ramazanov I.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Sposob polucheniya 2-[(dimetilamino)metil]fenola* [Method of preparation of 2-[(dimethylamino)methyl]phenol]. Patent RU, no. 2384567, 2009.
16. Podobaev N.I., Avdeev Ya.G. Review A. of Acetylene Compounds as Inhibitors of Acid Corrosion of Iron. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, pp. 7-13 DOI: 10.1023/B:PROM.0000013105.48781.86
17. Khamraev K.Sh., Guro V.P., Makhsumov A.G., Mukhiddinov B.F., Umrzakov A.T. [Development of a carbon steel corrosion inhibitor based on propargyl alcohol]. *Materialy` mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Gorno- metallurgicheskij kompleks: dostizheniya, problemy` i sovremennyye tendentsii razvitiya»* [Materials of the international scientific and technical conference "Mining and Metallurgical complex: achievements, problems and modern development trends"]. Navoi, 2014, p. 367.
18. Lothar W. Bieber, David da Silva M. Mild and efficient synthesis of propargylamines by copper-catalyzed Mannich reaction. *Tetrahedron Letters*, 2004, vol. 45, pp. 8281-8283. DOI: 10.1016/J.TETLET.2004.09.079
19. Raman N., Esthar S., Thangaraya C. A new Mannich base and its transition metal (II) complexes-synthesis, structural characterization and electrochemical study. *Journal of Chemical Sciences*, 2004, vol. 116, no. 4, pp. 209-213.
20. Akhtamov D.T., Mukhiddinov B.F., Makhsumov A.G., Vapoev Kh.M., Beknazarov Kh.S. Sintez prop-2-inoksibenzola i ego proizvodny'kh v prisutstvii propargila bromide [Synthesis of prop-2-in oxybenzene and its derivatives in the presence of propargyl bromide]. *Universum*, 2021, vol. 89, no.11, pp. 24-29.
21. Jose Aliaga M., Ramón D.J. Impregnated copper on magnetite: An efficient and green catalyst for the multicomponent preparation of propargylamines under solvent free conditions. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, vol. 8, no. 1, pp. 43-46. DOI: 10.1039/b917923b
22. Rueping M., Jefferson N. Copper Catalyzed C-H Functionalization for Direct Mannich Reactions. *Organic Letters*, 2011, vol. 13, no. 5, pp. 1095-1097. DOI: 10.1021/ol103150g