

На правах рукописи

АРБУЗОВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА



**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕМ.-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ И
РЕАКЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.03 – «Органическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2006

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом
университете

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Злотский Семен Соломонович
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Кунакова Райхана Валиулловна доктор химических наук Докичев Владимир Анатольевич
Ведущая организация	Московский государственный университет им. Ломоносова

Защита состоится 26 декабря 2006 года в 10³⁰ на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат диссертации разослан 21 ноября 2006 года.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций



Сыркин А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы химия циклопропанов, в частности гем.-дигалогенциклопропанов, активно развивается, поскольку на их основе получают различные полифункциональные соединения, как содержащие, так и не содержащие карбоцикл. С этих позиций большое теоретическое и практическое значение имеет усовершенствование методов синтеза гем.-дихлорциклопропанов из дешевых и доступных олефинов и диенов нефтехимического происхождения, расширение областей применения непредельных гем.-дихлорциклопропанов в синтетической органической химии. В частности, продукты монокарбенирования простейших диенов – бутадиена и изопрена, являются перспективными реагентами, на основе которых можно создать общий подход к синтезу веществ и материалов, имеющих в своем составе гем.-дихлорциклопропановый структурный фрагмент. Последний определяет физико-химические и фармакологические свойства, а также пути и области практического использования полученных соединений.

В этой связи мы предприняли изучение реакций различных непредельных соединений с дигалогенкарбенами и провели работы по синтезу на основе винил-гем.-дихлорциклопропанов различных полифункциональных структур. Поставленные в работе задачи представляются важными и актуальными и соответствуют современному развитию органической химии.

Цель работы

- определение относительной активности олефинов и диенов в реакции дигалогенкарбенирования в условиях межфазного катализа;
- изучение возможности интенсификации процесса и повышение селективности за счет использования микроволнового излучения;

- проведение функционализации, затрагивающей двойную связь в винил-гем.-дихлорциклопропанах и осуществление некоторых реакции с участием замещенных гем.-дигалогенциклопропанов.

Научная новизна. Впервые применен метод микроволнового излучения для интенсификации процессов карбенирования и получения количественных выходов продуктов.

Усовершенствована методика получения гем.-дигалогенциклопропановых производных (продолжительность реакции, вид катализатора, его количество и температура процесса) с целью повышения их выходов.

Синтезировано 19 ранее не описанных в литературе соединений на основе гем.-дигалогенциклопропанов.

Практическая ценность работы

Усовершенствованы за счет использования микроволнового излучения региоселективные методы получения замещенных гем.-дихлорциклопропанов, перспективные для реализации в Научно-исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов «НИИРеактив».

Показана принципиальная возможность использования некоторых полученных производных в качестве ингибиторов коррозии металлов и химических средств защиты растений.

Апробация работы. Результаты исследований представлялись на XVII научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2004 и 2006), на международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (Уфа, 2005), на Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование» (Ярославль, 2005г.), на региональной межвузовской научно-технической секции «Промышленность. Экология. Безопасность» (Уфа, 2005).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи и 6 тезисов докладов.

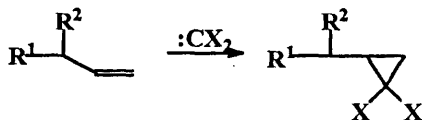
Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 107 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц. Список литературы включает 94 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Изучение реакции дигалогенкарбенирования олефинов

Разработка и создание во второй половине XX века удобного метода генерирования дигалогенкарбенов из соответствующих галоформов в двухфазной системе стимулировала интерес к химии этих активных интермедиатов. Известно, что в условиях межфазного катализа дихлоркарбены селективно присоединяются по двойной связи олефинов и диенов с образованием соответствующих замещенных гем. – дихлорциклопропанов. Эти соединения, судя по литературным данным, представляют значительный интерес как полупродукты в синтезе растворителей, ингибиторов, биопрепаратов и др. В этой связи мы предприняли углубленное изучение карбенирования промышленно доступных олефинов и диенов дигалогенкарбеном в условиях межфазного катализа и изучили некоторые превращения полученных циклопропановых структур.

Ряд непредельных углеводородов был вовлечен в реакцию карбенирования CX_2 в известных условиях: галлоформ : 50% раствор гидроксида натрия : межфазный катализатор триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ) (схема 1).



1-8

1a-10a

$\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$ (1); $\text{X} = \text{Cl}$ (1a); $\text{X} = \text{Br}$ (9a)

$\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{R}_2 = \text{H}$ (2); $\text{X} = \text{Cl}$ (2a)

$\text{R}_1 = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{R}_2 = \text{H}$ (3); $\text{X} = \text{Cl}$ (3a)

$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{R}_2 = \text{H}$ (4); $\text{X} = \text{Cl}$ (4a)

$\text{R}_1 = \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{R}_2 = \text{H}$ (5); $\text{X} = \text{Cl}$ (5a)

$\text{R}_1 = \text{Bu}^t, \text{R}_2 = \text{CH}_3$ (6); $\text{X} = \text{Cl}$ (6a)

$\text{R}_1 = \text{Ph-OCH}_2, \text{R}_2 = \text{H}$ (7); $\text{X} = \text{Cl}$ (7a)

$\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$ (8); $\text{X} = \text{Cl}$ (8a); $\text{X} = \text{Br}$ (10a)

Схема 1.

На удобных объектах были подобраны оптимальные условия проведения процесса (рис. 1-4).

Определено (рис. 1), что достаточным временем проведения реакции является 3 часа, за которые исходное соединение полностью превращается в продукт.



Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на выход продукта 1a (0,1моль α -метилстирола, 0,4моль SnCl_4 , 4моль NaOH (50%-ный водный раствор), 0,025моль межфазного катализатора ТЭБАХ).

Как видно из полученных результатов (рис. 2), больше, чем 0,025г ТЭБАХ на 0,1моль олефина 1a не требуется.



Рис.2 Влияние количества катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) на выход продукта **1a** (0,1 моль α -метилстирола, 0,4 моль CHCl_3 , 4 моль 50% NaOH, межфазный катализатор ТЭБАХ, время 3 часа).

В дальнейшем мы обнаружили, что выход целевого продукта можно увеличить путем замены ТЭБАХ на промышленный реагент катамин (рис. 3).

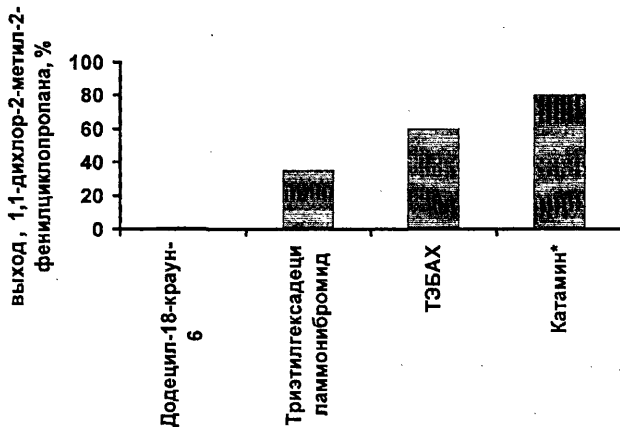


Рис. 3. Влияние типа катализатора на выход продукта **1a** (0,1 моль α -метилстирола, 0,4 моль CHCl_3 , 4 моль 50% NaOH, количество катализатора 0,01 г, время 3 часа).

Таким образом, замечено, что при повышении температуры проведения процесса на 25°C выход продукта увеличивается с 20% до 50% даже при незначительном количестве катализатора (рис. 4). В отсутствии катализатора

реакция идет очень слабо, но при нагревании выход целевого продукта также увеличивается.

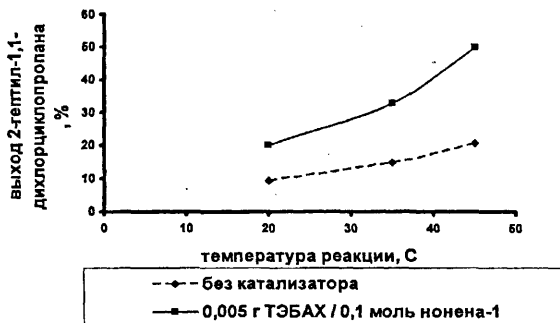


Рис. 4. Влияние температуры проведения процесса на выход продукта 5а (0,1моль нонена-1, 0,4моль SnCl_4 , 4моль 50% NaOH , время 3 часа, катализатор ТЭБАХ).

Мы оценили относительную активность олефинов по отношению к дигалогенкарбенам методом конкурентных реакций (табл. 1) и сопоставили ее с литературными данными.

Таблица 1. Относительная реакционная способность олефинов в реакциях дигалокарбенирования

(по 0,05моль олефинов, 0,4моль SnCl_4 , 4моль NaOH (50%-ный водный раствор), 0,01г ТЭБАХ, $t = 20^\circ\text{C}$)

Исходные олефины		Продукты реакции		Относительная активность
1	2	1	2	
	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$			8
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$			2
	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$			15

1,3				
1,8				
3,5				
6				
10,5				
3,5				
1				
1				
8				
3,3				
12				

Полученные данные показывают, что наличие ароматического заместителя при двойной связи значительно увеличивает скорость реакции. Оказалось, что при переходе к дибромкарбену относительная активность практически не изменяется. Кроме того, присутствие двух объемных заместителей при двойной связи в α -метилстироле уменьшает его активность по сравнению со стиролом в 3,5 раза, что, вероятно связано со стерическими затруднениями. Удлинение углеродной цепи на один атом уменьшает активность вдвое. Заместитель - циклопропановое кольцо заметно проигрывает в активности ароматическому. Сильно уменьшается скорость реакции для соединений с электрооакцепторным заместителем.

Для интенсификации процесса карбенирования малоактивных олефинов мы использовали микроволновое излучение (табл. 2).

Таблица 2. Использование микроволнового излучения в реакциях дихлоркарбенирования олефинов

(0,1 моль олефинов, 0,4 моль CHCl_3 , 4 моль NaOH (50%-ный водный раствор), 0,01 г ТЭБАХ, $t = 20^\circ\text{C}$)

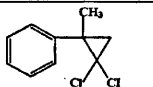
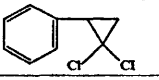
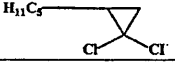
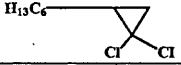
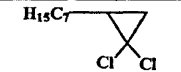
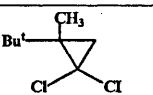
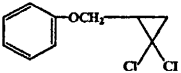

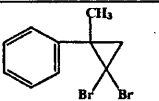
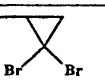
Исходное соединение	Продукт	Продолжительность реакции, мин.	Количество катализатора г.	Выход продукта, %
		60	1	35
$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		60	0,5	57
		10 - 15	0,025	92

Полученные данные показывают, что использование МИ является эффективным методом стимулирования дихлоркарбенирования.

Исходя из полученных данных, а также опираясь на результаты относительной реакционной способности (табл. 1), нами были усовершенствованы условия проведения реакции дигалокарбенирования для целого ряда олефинов (табл. 3).

Таблица 3. Условия и выходы замещенных гем.-дигалодиклопропанов в реакциях карбенирования олефинов.

(0,1 моль олефина, 0,4 моль CHCl_3 или CHBr_3 , 4 моль NaOH (50%-ный водный раствор), межфазный катализатор ТЭБАХ)

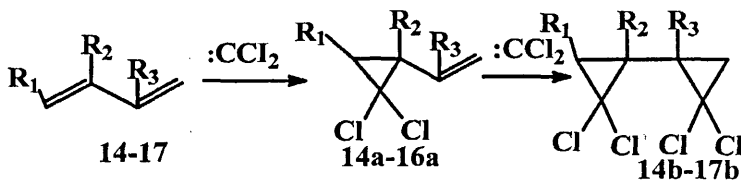
№ соединения	Продукт	Условия			Выход, %
		t°С	τ, ч.	ТЭБАХ м, г.	
1a		20	3	0,025	92
2a		20	3	0,025	65
3a	H_{11}C_5 	20	3	1	75
4a	H_{13}C_6 	20	3	1	87
5a	H_{15}C_7 	20	3	1	61
6a	CH_3 Bu^t 	20	3	1	70
7a		60	10	2	62
8a	ClCH_2 	60	10	2	37
9a	CH_3 	20	3	0,25	50
10a	ClCH_2 	20	3	0,25	32

Кроме того, нами была проведена реакция дигалокарбенирования амилсеновой фракции – технического продукта производства изопрена, который состоит из непредельных углеводородов C_5 . Смесь, полученная в результате карбенирования амилсеновой фракции, была вовлечена нами в различные испытания.

2. Синтезы винил - гем. - дихлорциклопропанов

Значительный интерес представляет карбенирование диенов (бутадиен, изопрен, пиперилен). Известно, что процесс протекает в две стадии. На первой образуется непредельный циклопропан, который подвергается дальнейшему карбенированию. Известные методики предлагают карбенирование изопрена в условиях: трет.-бутилат калия/ хлороформ, время реакции 5,5 часов, выход монопродукта 30-37%.

В связи с этим нами было предпринято карбенирование изопрена, бутадиена, пиперилена и 2,3-диметилбутадиена по методу Маккоши (схема 2). Подобраны оптимальные условия проведения реакции (время 2 часа, количество триэтилбензиламмонийхлорида 0,1г на 0,1моль исходного диена), позволяющие прерывать процесс на стадии получения соответствующих монопродуктов.



$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$ – 14, 14a (94%), 14b (87%)

$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$ – 15, 15a (92%), 15b (92%)

$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$ – 16, 16a* (91%), 16b* (57%)

$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{CH}_3$ – 17, 17b (60%)

Схема 2.

* Смесь изомеров

В этих же условиях под действием микроволнового излучения уже через 10 – 15 мин. тетрахлорпроизводное **14b** образуется с количественным выходом (табл. 4). Уменьшение концентрации межфазного катализатора в 3-5 раз позволило в условиях МИ получить непредельный циклопропан **14a** с количественным выходом через 10 мин.

Таблица 4. Использование микроволнового излучения в реакция дихлоркарбенирования изопрена

(0,1моль диена, 0,4моль CHCl_3 , 4моль 50% NaOH , 0,1г межфазного катализатора ТЭБАХ)

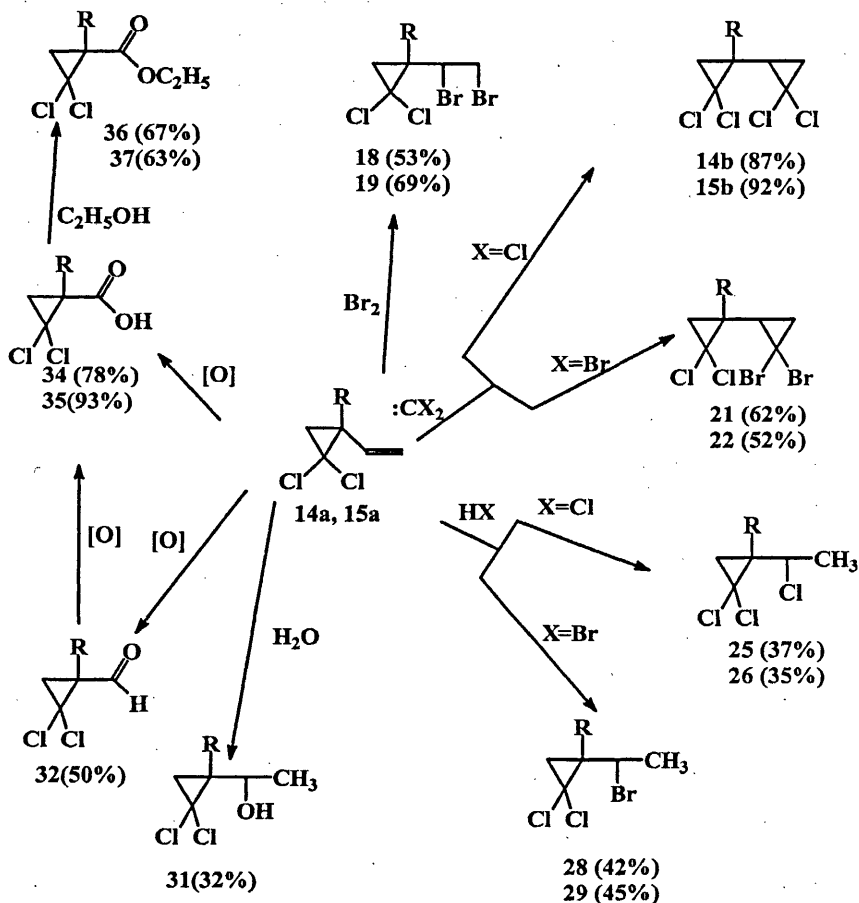
Исходное соединение	Продукт	Продолжительность реакции, мин.	Количество катализатора, г.	Выход продукта, %
		10	0,025	94
		10 - 15	0,1	89

Эти результаты показывают возможность получения продукта моно- и ди-карбенирования диена под действием МИ в течении 10 минут.

3. Реакции по двойной связи винил - гем. - дихлорциклопропанов

Так как винил-гем.-дихлорциклопропаны представляют интерес, как полупродукты органического синтеза, то мы изучили превращения этих соединений по двойной связи, не затрагивающие циклопропанового кольца (схема 3).

Молекулярный бром в среде 1,4 – диоксана присоединяется по двойной связи олефинов **14a** и **15a** с образованием дибромпроизводных **18** и **20** с выходом 53 – 69%. Мы нашли, что соединение **14a** в этой реакции в 5 раз менее активно, чем гептен и в 4 раза пассивнее аналога **15a**.



R=CH₃ (14a, 14b, 18, 25, 28, 31, 32, 34, 36)

R=H (15a, 15b, 19, 22, 26, 29, 35, 37)

Схема 3.

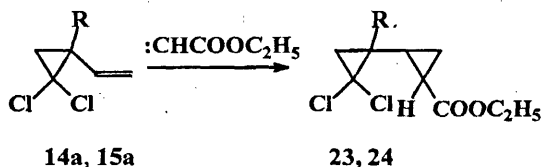
Карбенирование дигалокарбенами двойной связи в олефинах 14a, 15a позволило получить как тетрахлорпроизводные 14b, 15b, так и дибром-, дихлор – бициклические структуры 21, 22. Соединения 14b и 15b были получены нами как из исходных диенов за 5 часов, так и из 14a и 15a за 3

часа. По отношению к дихлоркарбену реагент **15a**, как и в случае бромирования, в 2 раза активнее соединения **14a**

Присоединение галоидводородов HCl и HBr с выходами до 50% приводит к соответствующим галоидалкилпроизводным **25 - 27** и **28, 29**.

Бромистый водород в этой реакции оказался значительно активнее (время реакции 4 часа), чем HCl (время реакции 30 часов) и выходы бромидов на 10 – 15% выше, чем хлоридов.

Кроме того, проведено каталитическое карбенирование этилдиазоацетатом соединений **14a, 15a** (схема 4). Реакция протекает с отщеплением азота от диазоуксусного эфира и образованием карбена, который затем под действием катализатора циклопропанирует двойную связь.



R=CH₃ **23** (37%)

R = H **24** (35%)

Схема 4.

Попытки проведения реакции олефинов **14a** и **15a** с диазоуксусным эфиром и диазометаном без катализатора по известным методикам не привели к образованию 5-ти членных гетероциклов. Мы связываем это с тем, что олефины недостаточно активны, а без катализатора образование карбена не происходит.

Установлено, что при взаимодействии соединения **14a** с *трет.* бутилгипохлоритом (схема 5), образуется 1-метил-1-(1-*трет.*-бутоксигруппы)-2-хлорэтил-1)-2,2-дихлорциклопропан **30**. Выход соединения **30** составил 37%.

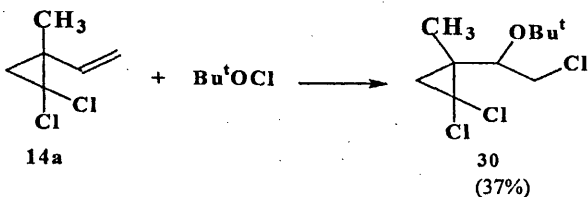


Схема 5.

Как и в случае терминальных олефинов присоединение протекает по правилу Марковникова: электрофильный хлор присоединяется к терминальному атому углерода.

Спирт **31** был получен сернокислотной гидратацией олефина **14a**. Реакция является равновесной и в лучших условиях содержание целевого продукта достигает 32%.

Обработка реагентов **14a**, **15a** перманганатом калия в кислой среде в условиях межфазного катализа привела к образованию циклопропановых кислот **34**, **35** с выходами 80 – 85%. Было найдено, что при замене растворителя хлористого метилена на ацетонитрил реакция протекает быстрее и выходы целевых продуктов заметно увеличиваются. Отметим, что производное изопрена в этой реакции в 2 – 2,5 раза активнее гептена.

Определение кислотного числа показало, что отсутствие электронодонорной группы в молекуле соединения **35** увеличивает его кислотные свойства по сравнению с соединением **34**.

Мы предположили, что в присутствии водоотнимающего средства из кислот **34**, **35** и этилового спирта удастся получить соответствующие сложные эфиры.

Действительно, по известным методикам были получены эфиры **36**, **37** с выходами около 70%, что позволяет рассматривать кислоты **34**, **35** как удобные реагенты для синтеза. Попытка получения диэфира (схема б) из кислоты **34** и этиленгликоля в тех же условиях, но при двукратном избытке кислоты по отношению к спирту привела к соединению **38**,

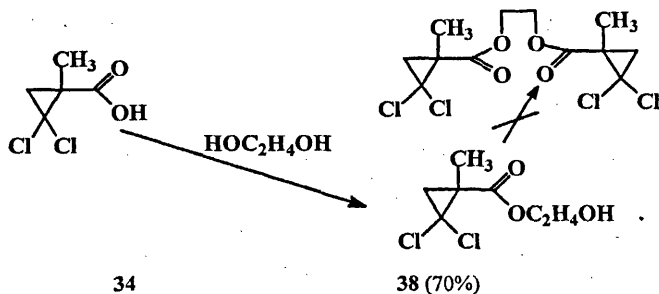


Схема 6.

которое было выделено в индивидуальном виде и идентифицировано спектральными методами как моноэфир.

Кроме того, кислота **34** была вовлечена нами в реакцию получения хлорангирида **39** под действием хлористого тионила (в качестве катализатора использовали пиридин) (схема 7). Хроматографические данные хода реакции показали, что через 11 часов реакции кислота **34** полностью переходит в продукт **39**. Последующая обработка избытком анилина при 70°C в течение 2 часов переводит его в фениламид 1,1-дихлор-2-метилциклопропил-2-карбоновой кислоты **40**.

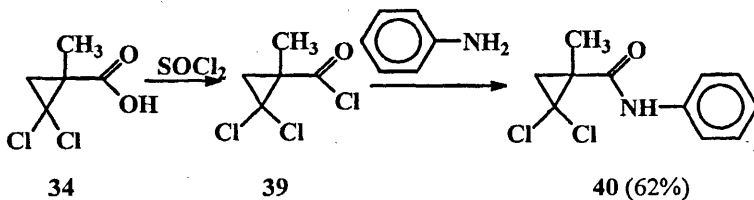


Схема 7.

На неглубоких стадиях окисления олефина **14a** (время реакции 40 минут) из реакционной массы был выделен с 50%-ным выходом альдегид **32**, который при дальнейшем окислении и нагревании превращается в соответствующую кислоту **34**. Структура установлена спектрами ЯМР.

Полученные результаты иллюстрируют широкие возможности использования в органическом синтезе продуктов неполного карбенирования 1,3-диенов.

4. Физико-химические характеристики некоторых целевых продуктов

По спектральным характеристикам синтезированных соединений мы можем судить о взаимном влиянии групп в молекулах (табл. 5).

Существенное влияние оказывают заместители на протон при C^3 . Химический сдвиг этого протона при двойной связи в соединении 15a находится в области слабого поля и равен 5.5 м.д. – 5.7 м.д. При переходе связанного с ним углерода в sp^3 -гибридизацию и присоединении брома (29), хлора (26) и кислорода (31) сигнал протона смещается в область сильного поля. В область сильного поля сдвигается сигнал протона при C^4 в ряду соединений 29, 26, 31. Примером взаимного влияния также

Таблица 5. Спектры ЯМР 1H синтезированных соединений.

№ соединения	Формула	Химические сдвиги ЯМР 1H (δ , м.д.)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
15a		1.4- 1.8	-	5.5- 5.7	5.2- 5.4	2.3	-	-	-
29		0.8- 1.2	-	4.2- 4.3	1.8	1.7	-	-	-
26		1.2; 1.7	-	3.7	1.6	1.9- 2.1	-	-	-
31		1.3	1.3	4.1	1.3	-	2.6	-	-
32		1.9- 2.1	1.4	-	-	-	5.9	-	-
34		1.5- 2.7	1.5	-	-	-	6.6	-	-

является сигнал протона при C^6 , который при переходе от гидроксильной группы (31) к карбоксильной (34), изменяет химический сдвиг с 2.6м.д. до 6.6м.д. Изменения в химических сдвигах протонов при $C^{1,2,5}$ в производных гем.-дихлорциклопропанов по сравнению с исходным олефином (15a) незначительны.

Известно, что результаты масс-спектрометрических исследований позволяют оценить прочность связей в молекуле и предсказать их поведение в различных реакциях (табл. 6).

Диссоциация производных гем.-дихлорциклопропанов (схема 7) может протекать двумя путями:

1. Молекула распадается на дихлорциклопропановый фрагмент и заместитель R^2 .
2. Молекула теряет два атома хлора, но основной углеродный скелет сохраняется.

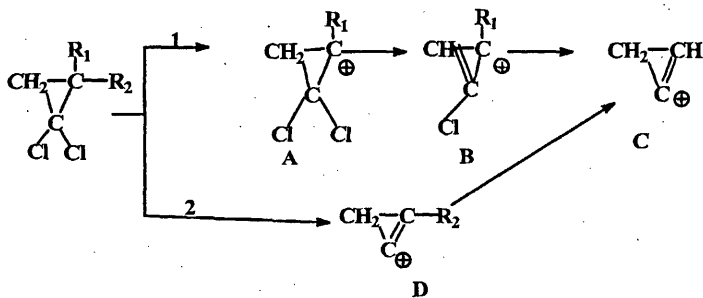
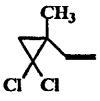
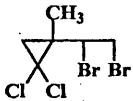
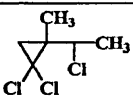
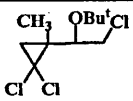
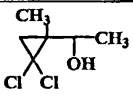
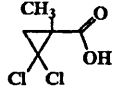


Схема 7.

Судя по частоте встречаемости и интенсивности пиков (табл. 6), наиболее стабильным в молекуле является циклопропановый фрагмент. В хлорсодержащих осколочных ионах соотношение частиц с массами, отличающимися на две единицы (125 и 123; 111 и 109; 77 и 75) составляет 1:3, что соответствует естественному содержанию изотопов хлора Cl^{35} и Cl^{37}


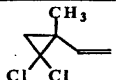
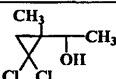
Таблица 6. Значение m/z и относительная интенсивность пиков ионов (% от общей суммы) некоторых соединений.

№ соединения	Масс-спектры
	117 (2) - D; 115 (6) - D, 79 (30) - D, 39 (20) - C.
	111 (5) - A, 109 (15) - A, 77 (3) - B, 75 (12) - B, 53 (12) - B, 39 (20) - C/
	125 (3) - A, 123 (9) - A, 90 (12) - B, 51 (9) - R ₂ , 39 (15) - C.
	125 (10) - A, 123 (30) - A, 88 (7) - B, 80 (2) - R ₂ , 78 (6) - R ₂ , 63 (2) - R ₂ , 61 (5) - R ₂ , 53 (7) - C, 39 (6) - C.
	83 (5) - D, 43 (35) - R ₂ , 39 (5) - C.
	123 (7) - A, 109 (4) - A, 97 (7) - D, 87 (10) - D, 45 (30) - R ₂ , 39 (20) - C.

5. Некоторые области и направления практического использования синтезированных соединений

В рамках поисков эффективных областей применения было обнаружено, что некоторые из полученных соединений могут быть с успехом использованы как добавки к ингибиторам коррозии. Повышение степени защиты до 80% мы связываем со способностью образовывать гидрофобные пленки на металлической поверхности. Гидроксильные группы в соединении **31**, за счет межмолекулярных водородных связей, достаточно прочно хемосорбируются на металлических поверхностях, что повышает защитное действие композиции.

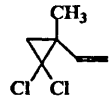
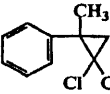
Таблица 7. Защитный эффект композиций, содержащих Petrolite KP-184-X и гсм.-дихлорциклопропаны (14а, 15а, 31)

Соединение	Состав композиции, мг/л		Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты*, %
	P-184-X	Добавка		
Среда NACE	-	-	2.80	-
	100	-	0.98	65
	94	6	0.94	67
	90	10	0.68	76
	90	10	0.60	78
	92	8	0.58	80

Биоактивность проявили винил-, фенил- и полиалкил- производные. Лучшие результаты получены при их использовании в качестве фунгицидов (табл. 8).

Таблица 8. Фунгицидная активность соединений 14а, 1а, 42

(концентрация веществ 0,003%)


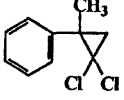
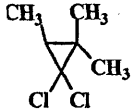
Вещество	Подавление роста колоний грибов (R), %		
	<i>F. culmorum</i>	<i>H. sativum</i>	<i>Alt. alternata</i>
	6	55	34
	14	37	56
Смесь, полученная в результате карбенирования амиленовой фракции	36	60	61

Гербицидная активность (табл. 9) оценивалась на проростках двудольных и злаковых растений. Полученные результаты показывают, что подавление роста пшеницы максимально в случае технической смеси (42). Лучшие результаты в 1,5 – 2 раза уступают известному и используемому на практике гербициду Октапон-экстра.

* Ошибка ≤ 2%

Таблица 9

Гербицидная активность соединений

Вещество	Пшеница			Подсолнечник			Горох		
	Концентрация д.в., мг/л	Средняя длина проростка, мм	Отношение к контролю, %	Концентрация д.в., мг/л	Средняя длина проростка, мм	Отношение к контролю, %	Концентрация д.в., мг/л	Средняя длина проростка, мм	Отношение к контролю, %
Контроль		91,2			78,5			61,5	
	1,0	96,1	+5,4	0,3	72,3	-7,9	0,3	60,3	-1,9
	5,0	89,3	-2,1	0,5	70,4	-10,3	0,5	60,0	-2,5
	10,0	78,3	-14,1	1,0	71,0	-9,6	1,0	58,8	-4,4
	1,0	94,9	+4,1	0,3	79,7	+1,5	0,3	62,0	+0,8
	5,0	96,2	+5,5	0,5	79,9	+1,8	0,5	58,9	-4,2
	10,0	80,5	-11,7	1,0	79,3	+1,0	1,0	58,1	-5,5
	1,0	93,2	+2,2	0,3	77,0	-1,9	0,3	60,4	-1,8
	5,0	83,4	-8,6	0,5	75,5	-3,8	0,5	60,3	-1,9
	10,0	63,2	-30,7	1,0	75,8	-3,4	1,0	60,5	-1,7
Октапон-экстра	1,0	55,6	-39,0	0,3	52,4	-33,2	0,3	55,1	-10,4
	5,0	44,7	-51,0	0,5	46,6	-40,6	0,5	50,9	-17,3
	10,0	46,5	-49,0	1,0	45,1	-42,5	1,0	41,9	-31,9

Выводы

1. Показано, что микроволновое излучение ускоряет и повышает селективность присоединения дихлоркарбена к олефинам и диенам в условиях межфазного катализа. Определена относительная активность олефинов и диенов различного строения по отношению к дихлоркарбену и установлены факторы, определяющие скорость и направление карбенирования.

2. Усовершенствована реакция бутадиена и изопрена с дихлоркарбеном и винил-гем.-дихлорциклопропаны получены с выходами 92 - 94%. В случае пиперилена низкая региоселективность присоединения приводит к параллельному образованию двух возможных изомеров: 1,1-дихлор-2-винил-3-метилциклопропана и 1,1-дихлор-2-(пропенил-1)-циклопропана в близких количествах.

3. Изучено присоединение брома, гидрогалогенирование, гидратация и алкоксихлорирование винил-гем.-дихлорциклопропанов. Целевые замещенные гем.-дихлорциклопропаны получены с выходами до 90%.

4. В результате окисления винил-гем.-дихлорциклопропанов перманганатом калия в кислой среде получены соответствующие гем.-дихлорциклопропанкарбоновые кислоты с выходами 78-90%. В случае 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана выделен промежуточный продукт: 1,1-дихлор-2-метилциклопропаналь-2. На основе кислот синтезированы эфиры (выход 63-70%), а 1,1-дихлор-2-метилциклопропил-2-карбоновая кислота превращена в фениламид (выход 62%).

5. Установлено, что композиции, содержащие 6 – 10% 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана или 1,1-дихлор-2-метил-2-(гидроксиэтил-1)циклопропана в качестве добавки к ингибитору Petrolite KP-184-X (США) обладают повышенной ингибирующей способностью в условиях сероводородной коррозии углеродистой стали.

6. Оценена фунгицидная и гербицидная активность винил-, фенил- и полиалкил-гем.-дихлорциклопропанов. Развитие колоний грибов наиболее эффективно тормозит смесь полиалкил-гем.-дихлорциклопропанов. Она же оказалась наиболее результативной при подавлении роста пшеницы.

Содержание работы опубликовано в 9 научных трудах, из которых №1 и 2 включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации в соответствии с требованиями ВАК Минобразования и науки РФ.

1. Арбузова Т.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Использование микроволнового излучения в синтезе гем.-дихлорциклопропанов. //Башкирский химический журнал. – Уфа,- 2005.-Т.12.-№2.-С.19-20.

2. Злотский С.С., Арбузова Т.В. Пиролиз бис-гем.-дихлорциклопропанов. //Башкирский химический журнал. – Уфа,- 2005.-Т.12.-№2.-С.31-32.

3. Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Арбузова Т.В. Основные трансформации гем.-дигалогенциклопропанов. В кн. «Успехи органического катализа и химии гетероциклов». М.: «Химия»-2006.-С.376-386.

4. Арбузова Т.В., Злотский С.С. Синтез циклопропанов и реакции на их основе. //Реактив-2004. Материалы XVII научно-технической конференции. - Уфа,-2004.- С.63.

5. Арбузова Т.В., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Реакции внедрения и присоединения дигалокарбенов. // «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук». Материалы международной научно-технической конференции. -Уфа.-2005.- С.35-37.

6. Тюрина М.А., Арбузова Т.В., Мусавиров О.Р. Рациональное получение растворителей и реагентов на основе промышленных олефинов и диенов. //Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование».- Ярославль,-2005.- С. 209-206.

7. Копсов С.В., Султанбекова И.А., Арбузова Т.В., Злотский С.С. Экологически безопасные методы синтеза замещенных циклопропанов. //Региональная межвузовская научно-техническая секция «Промышленность. Экология. Безопасность» - Уфа,- 2005.-С.56-57.

8. Тюрина М.А., Арбузова Т.В., Злотский С.С. Продукты высокотемпературного разрушения полихлорциклопропанов. //Региональная межвузовская научно-техническая секция «Промышленность. Экология. Безопасность» - Уфа,- 2005.-С.117-118.

9. Хамидулина А.Р., Арбузова Т.В., Мусавиров О.Р. Окисление двойной связи в винил-гем.-дихлорциклопропанах. //Реактив-2006. Материалы XVII научно-технической конференции. Уфа,-2006.- С.40.

Подписано в печать 14.11.06. Бумага офсетная. Формат 60х80 1/16.

Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1.

Тираж 90. Заказ 255.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Адрес типографии:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

