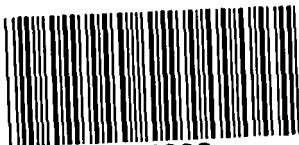


УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ А  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И



4854892

МАХМУДИЯРОВ ГИЛЕМДАР АДЫХАМОВИЧ

НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАРГИЛАМИНОВ С ЭЛЕМЕНТНОЙ  
СЕРОЙ И *o*-ЙОДАНИЛИНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ  
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.03. - Органическая химия

02.00.15.-Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

29 СЕН 2011

Уфа – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте нефтехимии и катализа РАН

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
**Ибрагимов Асхат Габдрахманович**

кандидат химических наук  
**Шайбакова Мария Геннадьевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Кунакова Райхана Валлиуловна**

кандидат химических наук, доцент  
**Байбулатова Наиля Зинуровна**

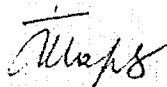
Ведущая организация: ГОУ ВПО «Башкирский государственный  
университет»

Защита диссертации состоится «04» октября 2011 года в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.062.01 при Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141. Тел./факс: (347)2842750. E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru), веб-сайт: <http://ink.anrb.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института нефтехимии и катализа РАН, с авторефератом на Интернет-сайте: <http://ink.anrb.ru>

Автореферат разослан «03» сентября 2011 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук



Г.Л. Шарипов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние годы наблюдается устойчивый рост интереса исследователей к термическим и каталитическим реакциям ацетиленов с элементарной серой, позволяющим синтезировать перспективные для практического применения циклические и ациклические серасодержащие соединения. В результате изучения свойств получаемых в этих реакциях серасодержащих гетероциклов выявляются ценные, а порой уникальные свойства, позволяющие использовать эти соединения в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Термические методы далеко не всегда могут быть использованы в препаративных целях, так как многие реакции осуществляются в довольно жестких условиях ( $T \sim 400^\circ\text{C}$ ), что вызывает осмоление и значительное снижение выхода целевых соединений за счет образования многокомпонентных смесей. В этой связи приобретают особую ценность исследования, направленные на разработку перспективных одностадийных методов синтеза серасодержащих гетероциклических соединений в мягких условиях гетероциклизацией азотсодержащих ацетиленов с элементарной серой под действием гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

Анализ литературных данных последних лет свидетельствует о том, что внедрение методов металлокомплексного катализа в химию серасодержащих соединений позволяет успешно решать проблемы, связанные с хемоселективностью этих реакций за счет новых и более эффективных подходов к конструированию углерод – углеродной и гетероатом - углеродной связей. В результате становится возможным селективное проведение реакций с получением индивидуальных гетероатомных, в том числе и гетероциклических соединений в мягких условиях с высокими выходами.

В последние годы растет интерес к селективному синтезу индивидуальных гетероциклических соединений, содержащих в молекуле одновременно атомы азота и серы, благодаря возможности их применения в

качестве селективных реагентов, ценных материалов и биологически активных веществ.

В связи с вышеизложенным разработка новых методов конструирования в одну препаративную стадию азот- и серасодержащих гетероциклических соединений с высокой селективностью и выходами на основе промышленно доступных элементарной серы и пропаргиламинов является важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Учреждения Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН по теме «Природные и синтетические гетероатомные соединения – выделение, синтез и свойства» (№ 01.200.204388), а также при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-00789.

**Цель исследования.** Разработка новых перспективных методов синтеза практически значимых ациклических и гетероциклических соединений (тиоамидов, тиофенов, тирантионов, тиетенов, замещенных хинолинов) реакцией пропаргиламинов с элементарной серой с использованием металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов.

**Научная новизна.** В рамках данной диссертационной работы впервые реализована программа исследований по изучению реакции пропаргиламинов различной структуры с элементарной серой ( $S_8$ ) и *орто*-йоданилином, катализируемой комплексами переходных металлов. В результате проведенных исследований разработаны новые перспективные каталитические методы синтеза тиоамидов, тиофенов, тирантионов, тиетенов и замещенных хинолинов реакцией пропаргиламинов с  $S_8$  и *орто*-йоданилином.

Установлено, что при взаимодействии пропаргиламинов с элементарной серой, катализируемой  $Co(acac)_2$ , образуется смесь N,N-замещенных алкилтиоамидов и N-замещенных 2-амино-5-алкилтиофенов с достаточно высокими выходами. Состав, соотношение и общий выход указанных выше целевых соединений заметно зависит от природы катализатора, структуры растворителя и условий проведения реакций. Применение гетерогенного

катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного нанесением  $\text{Co}(\text{acac})_2$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующей термообработкой при температуре 150 – 200°C, в реакции N,N-замещенных пропаргиламинов с элементарной серой ( $\text{S}_8$ ) способствует образованию исключительно 2-амино-5-алкилтиофенов с высокими выходами.

Впервые установлено, что при взаимодействии  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^7\text{N}^7$ -тетраметил-1,6-гептадин-1,7-диамина с элементарной серой ( $\text{S}_8$ ), взятых в соотношении 1 : 4 в условиях (растворитель толуол, температура 110°C, продолжительность 6 ч) образуется бис-[2-(диметиламино)-тиенил]-1,2-этан с выходом 57%.

Впервые показано, что реакция  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметил-2-бутин-1,4-диамина с  $\text{S}_8$ , взятых в соотношении 1 : 4 (растворитель-толуол, температура 110°C, продолжительность 6 ч) под действием катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{PPh}_3 - \text{AlEt}_3$  (1:1:4) в количестве 5-10 моль % приводит к получению  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметилбутандитиоамида янтарной кислоты с общим выходом 90%.

Впервые разработан препаративный метод синтеза ранее труднодоступных 4-алкилтиациклбут-3-ен-2-тионов с выходами 45-60% реакцией 3-алкилзамещенных пропаргиламинов с  $\text{S}_8$  на катализаторе  $\text{Pd}(\text{acac})_2 - \text{PPh}_3 - \text{AlEt}_3$  (1:2:4) в растворе толуола (130°C, 6ч). В выбранных условиях N,N-диметил-3-фенилпропаргиламин реагирует с  $\text{S}_8$ , давая 3-(фенилметилен)-2-тирантион с выходом 80%.

Впервые осуществлен синтез 4- и 2,3,4-замещенных хинолинов с выходом до 80% взаимодействием *орто*-йоданилина с алкилзамещенными пропаргиламинами, взятых в мольном соотношении 1:3, в условиях (100°C, 20 ч, растворитель ДМФА).

Замена замещенных пропаргиламинов на  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметил-2-бутин-1,4-диамин в реакции с *орто*-йоданилином в указанных выше условиях приводит к получению с высокой селективностью N,N-диметил-(4-хинолинил)метанамину с выходом 90%.

**Практическая ценность.** Разработаны препаративные методы синтеза практически важных тиоамидов, 2,5-дизамещенных тиофенов, тирантионов, тиетенов и замещенных хинолинов с высокими выходами и селективностью.

Среди синтезированных гетероатомных соединений для  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметил-2-бутин-1,4-диамина обнаружена высокая иммуностимулирующая и фунгицидная активность, сопоставимая с известными и широко применяемыми в сельском хозяйстве препаратами для зерновых культур. Установлено, что синтезированные 4-аминохинолины проявляют фунгицидную и ростостимулирующую активность.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва-2009).

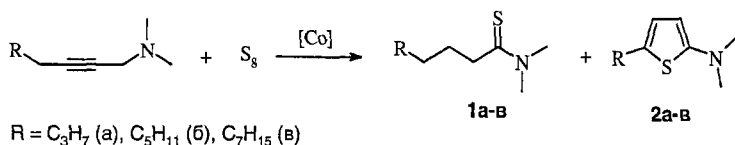
**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы 2 статьи, тезисы 1 доклада, получено 7 патентов РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора на тему «Термические и каталитические реакции непредельных соединений с элементарной серой», обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (128 наименования) и приложения, изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 3 рисунка.

## 1. Реакции пропаргиламинов с S<sub>8</sub>, катализируемые комплексами переходных металлов

С целью исследования реакции функциональнозамещенных ацетиленов с S<sub>8</sub>, катализируемой комплексами переходных металлов, а также разработки эффективных методов синтеза ациклических и циклических сера- и азотсодержащих соединений, изучено взаимодействие пропаргиламинов различной структуры с элементарной серой с участием в качестве катализаторов Co(OAc)<sub>2</sub>, Fe(асас)<sub>3</sub>, Ni(асас)<sub>2</sub>, Co(асас)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, VO(асас)<sub>2</sub>.

Установлено, что при взаимодействии N,N-диметил-4-алкилпропаргиламина с S<sub>8</sub> в присутствии 3-х компонентного катализатора Co(асас)<sub>2</sub>-Ph<sub>3</sub>P-Et<sub>3</sub>Al, взятых в мольном соотношении 1:2:4, реализуется новое направление реакции ацетиленов с элементарной серой, приводящее к образованию тиамидов **1** и тиофенов **2**, выход которых зависит от природы компонентов катализатора, соотношения исходных реагентов, растворителя и температуры. Оригинальность проведенного превращения заключается в том, что тиамиды формулы **1** получают, как правило, нагреванием соответствующего кетона или альдегида с элементарной серой в присутствии вторичного амина по реакции Вильгеродта-Киндлера. Необычным является селективное формирование 2,5-дизамещенного тиофена **2** всего лишь из одной молекулы исходного пропаргиламина, поскольку известные методы позволяют синтезировать региоизомерные дизамещенные тиофены, как правило, из двух молекул 1-алкина и S<sub>8</sub>.



Из числа испытанных нами катализаторов в данной реакции наибольшей активностью и селективностью действия обладает каталитическая система Co(асас)<sub>2</sub>-Ph<sub>3</sub>P-Et<sub>3</sub>Al и Co(OAc)<sub>2</sub>, закрепленный на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние природы катализатора на соотношение и общий выход **1a** и **2a**

[M]	Соотношение <b>1a:2a</b>	Общий выход <b>1a+2a, %</b>
VO(acac) <sub>2</sub>	1:8	45
Fe(acac) <sub>3</sub>	1:5	44
Ni(acac) <sub>2</sub>	1:15	48
Cr <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1:9	58
Co(OAc) <sub>2</sub>	1:10	54
Zr(acac) <sub>4</sub>	1:11	45
Co(OAc) <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:99	58
Co(acac) <sub>2</sub>	2:1	69

Условия проведения реакции: [M]-Ph<sub>3</sub>P-Et<sub>3</sub>Al (1:2:4), 130 °С, толуол, 6 ч,  
S<sub>8</sub> : пропаргиламин (4:1)

Установлено, что на направление и структурную избирательность реакции пропаргиламинов с элементарной серой значительное влияние оказывает природа растворителя. При проведении реакции в толуоле и ДМФА наблюдается наиболее высокий общий выход целевых продуктов, причем при использовании в качестве растворителя ДМФА соотношение продуктов **1a:2a** составляет 1:1, а общий выход **1a+2a** достигает 55%. При замене ДМФА на толуол общий выход **1a+2a** составляет 69%, соотношение **1a:2a** = 2:1, соответственно (табл. 2).

**Таблица 2.** Влияние природы растворителя на соотношение и общий выход **1a** и **2a**

Растворитель	Соотношение <b>1a:2a</b>	Общий выход <b>1a+2a, %</b>
Толуол	2:1	69
ДМФА	1:1	55
ДМСО	1:2	17
Диоксан	1:1	47

Условия проведения реакции: Co(acac)<sub>2</sub>-Ph<sub>3</sub>P-Et<sub>3</sub>Al (1:2:4), 130 °С, 6ч,  
S<sub>8</sub> : пропаргиламин (4:1)

Учитывая, что на направление каталитических превращений непредельных соединений оказывает влияние природа активирующего лиганда, мы испытали в реакции ряд азот- и фосфорсодержащих электронодонорных лигандов (табл. 3). Из числа испытанных лигандов-активаторов только Ph<sub>3</sub>P позволяет получить тиаамид **1a** и тиофен **2a** с общим выходом 69%.



Таблица 3. Влияние природы лиганда на соотношение и общий выход **1a** и **2a**

Лиганд ( $L_n$ )	Соотношение <b>1a:2a</b>	Общий выход <b>1a+2a, %</b>
$(PhO)_3P$	1:1	58
$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$	1:1	44
$C_6H_5N$	1:2	37
$Ph_3P$	2:1	69
ДБ-Краун-18	1:4	47

Условия проведения реакции:  $Co(acac)_2-L_n-Et_3Al$  (1: 2:4), 130 °С, толуол, бч,  $S_8$  : пропаргиламин (4:1)

Изучено влияние температуры на выход и состав продуктов данной реакции (табл. 4). Установлено, что образование целевых гетероатомных соединений наблюдается в интервале температур 90-150°С. Наиболее высокий общий выход **1a+2a** достигается при температуре 130°С и мольном соотношении  $S_8$ :пропаргиламин = 4:1 (табл. 5).

Таблица 4. Влияние температуры на соотношение и общий выход **1a** и **2a**

T, °C	Соотношение <b>1a:2a</b>	Общий выход <b>1a+2a, %</b>
50	-	-
90	1:1	36
100	1:1	65
130	2:1	69
150	2:1	61

Условия проведения реакции:  $Co(acac)_2-Ph_3P-Et_3Al$  (1:2:4), толуол, бч,  $S_8$  : пропаргиламин (4:1)

Таблица 5. Влияние соотношения исходных реагентов на общий выход **1a** и **2a**

Мольное соотношение $S_8$ :пропаргиламин	Соотношение <b>1a:2a</b>	Общий выход <b>1a+2a, %</b>
1:1	80:20	15
2:1	75:15	20
3:1	75:15	54
4:1	65:35	69
6:1	63:37	60
10:1	63:37	55

Условия проведения реакции:  $Co(acac)_2-Ph_3P-Et_3Al$  (1:2:4), толуол, бч, температура 130°С

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее оптимальными условиями получения целевых гетероатомных

соединений **1a** и **2a** является проведение реакции пропаргиламина с элементарной серой под действием катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-Ph}_3\text{P-Et}_3\text{Al}$  (1:2:4) в растворе толуола при температуре 130 °С за 6ч. Особый интерес и практическую ценность представляет катализатор<sup>1</sup>  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , нанесенный на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при использовании которого удается селективно получить **2a** (табл. 1).

Структура соединений **1a** и **2a** доказана методами одно- (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и двумерной гомо- (COSY) гетеро-ядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Так, тиоамидная группа в спектре ЯМР <sup>13</sup>C представлена слабополюсным сигналом  $\delta(\text{C}=\text{S})$  204.17 м.д. и двумя сильнополюсными неэквивалентными сигналами *гем*-диметиламинной группы  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  44.60 и 44.42 м.д. Алкильная группа характеризуется сигналами в сильном поле 14.00, 22.45, 31.37, 28.96 (C<sup>2</sup>), 43.69 м.д., имеющих корреляцию с соответствующими протонами в HSQC эксперименте. В COSY эксперименте наблюдаются все характерные кросс-пики, отвечающие *n*-гексильному фрагменту молекулы 0.76 (CH<sub>3</sub>) ↔ 1.14 (4H, H<sub>2</sub>C<sup>6</sup>, H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>) ↔ 1.26 (H<sub>2</sub>C<sup>4</sup>) ↔ 1.60 (H<sub>2</sub>C<sup>3</sup>) ↔ 2.67 м.д. (H<sub>2</sub>C<sup>2</sup>). В эксперименте HMBC сигнал тиакетогруппы  $\delta(\text{C}=\text{S})$  204.17 м.д. имеет кросс-пики как с геминальными протонами  $\delta\text{H}_2\text{C}^2$  2.67 м.д., так и с вицинальными протонами N,N - диметильных групп  $\delta\text{NCH}_3$  3.19 и  $\delta\text{NCH}_3$  3.35 м.д.

Увеличение длины алкильной цепи в структуре **1b** и **1v** приводит к появлению дополнительных сигналов в спектре ЯМР <sup>13</sup>C при 29 м.д., а также к последовательному увеличению интегральной интенсивности протонов при 1.20-1.40 м.д. на две единицы в области метиленовых групп в спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Для соединения **2a** в COSY эксперименте наблюдается сильно связанная АВ система вицинальных протонов  $\delta\text{HC}^3$  7.05 м.д. (*J* 5.6Гц) и  $\delta(\text{HC}^4)$  6.94 м.д. тиофенового цикла, причем последний имеет слабые кросс-пики с  $\alpha$ -метиленовой группой  $\delta(\text{HC}^6)$  2.77 м.д. пропильного фрагмента молекулы в положении C<sup>5</sup>. Наличие кросс-пика протонов *гем*-диметильной группы  $\delta(\text{NMe}_2)$

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории приготовления катализаторов ИНК РАН за предоставленные образцы нанесенных катализаторов, а также сотрудникам лаборатории структурной химии ИНК РАН за помощь в проведении спектральных исследований.

2.68 м.д. с сигналом четвертичного атома углерода  $\delta(C^2)$  148.92 м.д. в эксперименте НМВС подтверждает наличие заместителей в положениях 2 и 5. На основании спектральных данных полученные соединения были идентифицированы как *N,N*-диметилгептантиоамид **1a** и *N,N*-диметил-5-пропил-2-тиофенамин **2a**. Таким образом, в отличие от известного способа получения тиофенов из двух молекул исходного ацетилена и атома серы, разработанный нами метод позволяет осуществить формирование молекулы 2,5-дизамещенного тиофена **2a** из одной молекулы пропаргиламина.

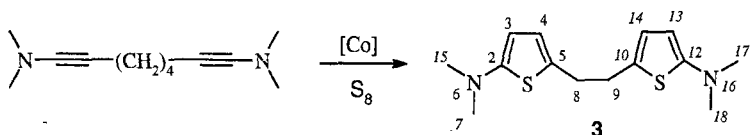
Обнаружили, что при замене комплексного катализатора  $Co(acac)_2 \cdot Ph_3P \cdot Et_3Al$  на гетерогенную каталитическую систему, полученную нанесением  $Co(OAc)_2$  на  $\gamma-Al_2O_3$  и последующим введением в реакционную среду  $PPh_3$  и  $AlEt_3$ , взятых в соотношении  $[Co] : Ph_3P : Et_3Al$  (1:2:4) в условиях (100 °С, толуол, 6ч) в реакции *N,N*-диметил-2-гептин-1-амина с  $S_8$  наблюдается селективное образование *N,N*-диметил-5-пропил-2-тиофенамина **2a** с выходом 58 % (табл.1).

При использовании в качестве пропаргиламина *N'N'N'N'*-тетраметил-1,6-гептадин-1,7-диамина в реакции с  $S_8$  получен 5-{2-[5-(диметиламино)-2-тиенил]этил}-*N,N*-диметил-2-тиофенамин **3**. В выбранных условиях реакции соответствующие тиоамиды не образуются.

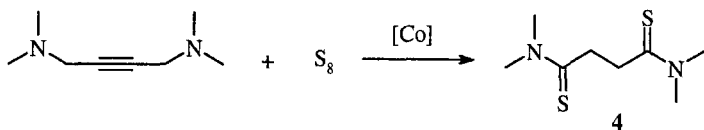
В спектре ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  соединения **3** имеются интенсивные сигналы, принадлежащие метильным группам, связанным с атомами азота. В слабом поле содержатся сигналы, отвечающие тиофеновому остову молекулы, причем два атома водорода каждого тиофенового кольца представляют собой АВ-систему в области 6.93-7.27 м.д. В эксперименте HSQC вышеописанные сигналы коррелируют со слабопольными сигналами атомов углерода  $\delta(C^3$  и  $C^4$ ,  $C^{14}$  и  $C^{13}$ ) 120.77 и 120.89 м.д.

В эксперименте НМВС наблюдаются кросс-пики сигналов метиленовых протонов при  $\delta(CH_2)$  3.14 м.д. с резонансами четвертичных углеродных атомов при  $\delta(C^5)$  147.93 м.д. и  $\delta(C^{10})$  149.51 м.д., а также с метиновыми атомами углерода  $\delta(C^{14}, C^4)$  120.78 и 120.89 м.д., подтверждая таким образом положение

$C_2H_4$  фрагмента между двумя тиофеновыми циклами. Наличие кросс-пика протонов  $N,N$ -диметильной группы  $\delta(NMe_2)$  2.67 м.д. с сигналом четвертичного атома углерода  $\delta(C^2 \text{ и } C^{12})$  147.93 и 149.51 м.д. в эксперименте НМВС подтверждает наличие заместителей в положениях 2 и 12 в соединении 3.



В отличие от  $N^1N^1N^7N^7$ -тетраметил-1,6-гептадиин-1,7-диамина  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметил-2-бутин-1,4-диамин вступает в реакцию с 4-х кратным избытком  $S_8$  под действием катализатора  $Co(acac)_2 - PPh_3 - AlEt_3$  с образованием  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметилбутандитиоамида 4 с выходом 90%. В этих условиях замещенные тиофены не образуются.



Структура соединения 4 подтверждена рентгеноструктурным анализом выращенного монокристалла размером 0.53 x 0.37-0.28 мм. Кристаллы относятся к моноклинной системе, пространственной группе  $p21$  с двумя зеркально поворотными осями симметрии, проходящие через центр симметрии молекулы. Тиокарбонильные группы находятся в компланарной конформации с  $N,N$ -*гем*-диметильными группами, а компланарные плоскости отстоят друг от друга на расстоянии  $d=1.44\text{\AA}$ . При этом каждая из двух пар функциональных групп располагается в разных полупространствах относительно плоскости, проходящей через метиленовую цепочку  $C^1-C^2-C^3-C^4$  связей, то есть тиоамидные группы максимально удалены друг от друга в пространстве (рис. 1).

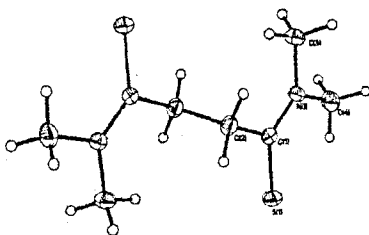
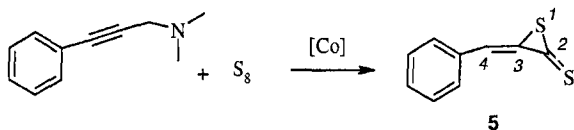


Рис.1. Кристаллическая структура  $N^1,N^1,N^4,N^4$ -тетраметилбутандитиоамида **4**.

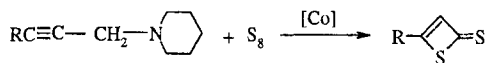
В реакции *N,N*-диметил-3-фенил-2-пропин-1-амина с  $S_8$  на катализаторе  $Co(acac)_2 - PPh_3 - AlEt_3$  (1: 2 : 4) в условиях (130 °С, растворитель-толуол) совершенно неожиданно получен 3-(фенилметилен)-2-тирантион **5** с выходом ~80%.



Структура **5** доказана на основании одно- ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, а также хромато-масс-спектрометрии. По данным ГХМС масс-спектр соединения **5** содержит молекулярный пик с  $M^+$ -Н 177, что соответствует брутто формуле  $C_9H_6S_2$ . В спектре ЯМР соединения **5** содержатся лишь слабopольные сигналы, отвечающие фенильной группе  $\delta$  7.50-7.67 мд., а также синглетный однопротонный сигнал при двойной связи  $\delta(HC^4)$  7.46 мд. В спектре ЯМР  $^{13}C$  фенильная группа тирантиона **5** представлена четырьмя слабopольными сигналами 131.66, 132.16, 126.90 (2C), 129.62 (2C) мд. с дезэкранированными сигналами двойной связи  $\delta(C^4)$  135.96 мд. и  $\delta(C^3)$  172.80 мд., а также слабopольным сигналом тиокетонной группы  $\delta(C^2)$  215.61 мд. Предлагаемая структура **5** полностью подтверждается двумерными экспериментами ЯМР (COSY, HSQC и HMBC). Используя сигнал однозначно определяемого в спектре протона двойной связи  $\delta(HC^4)$  7.46 мд. в эксперименте HSQC легко можно обнаружить корреляционные пики прямой протон-углеродной связи с углеродным атомом  $C^4$ , в HMBC эксперименте геминальной связи с  $C^3$  и  $C^5$ , а

также интенсивный пик вицинальной связи тиокетонного атома углерода с взаимодействующим протоном. Интенсивная полоса в УФ- спектре при 435 нм свидетельствует о наличии хромофорной группы двойных связей, сопряженной с ароматическим (276, 318 нм) фрагментом молекулы. В ИК- спектре тиокетонная группа характеризуется полосой валентных колебаний  $\nu$  (C=S)  $1200\text{см}^{-1}$ .

Мы нашли, что 3-алкиламещенные пропаргиламины, например, 1-(3-алкил-2-пропинил)пиперидин, в отличие от фениламещенного пропаргиламина, вступают в реакцию с  $S_8$  под действием катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-Ph}_3\text{P-Et}_3\text{Al}$  (1: 2 : 4) в растворе толуола ( $130^\circ\text{C}$ , 6ч) с образованием 4-алкилтиациклобут-3-ен-2-тионов **6** с выходами 45-60%.



**6 а,б**

R =  $\text{C}_7\text{H}_9$  (а),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (б), Ph (в),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (г),  $\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3$  (д),  
 $\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (ж),  $\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (з)

Масс-спектр соединения **6а** содержит молекулярный пик с  $M^+$  158, что соответствует брутто формуле  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2$ . Слабопольный синглет  $\delta$  HC-3 6.99 м.д. в протонном спектре имеет слабую корреляцию в COSY эксперименте с алкильными протонами при  $\delta$   $\text{H}_2\text{C-5}$  2.74 м.д., которые в свою очередь связаны с вицинальными протонами при  $\delta$   $\text{H}_2\text{C-6}$  1.68 м.д. ( $J=3\text{Гц}$ ) бутильного заместителя. В одномерном спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержится слабопольный сигнал тиокетонной группы  $\delta$  C=S 216.09 м.д., сопряженная с тризамещенной двойной связью  $\text{C}_3\text{-C}_4$  ( $\delta$  C-3 138.14 м.д. и  $\delta$  C-4 178.06 м.д.).

Таким образом, на примере пропаргиламинов нами разработаны новые реакции ацетиленов с  $S_8$ , позволяющие в зависимости от структуры исходных пропаргиламинов и природы катализатора избирательно синтезировать соответствующие тиоамиды, тиофены, тираны и тиациклобутентиионы с высокими выходами и селективностью.

## 2. Пропаргиламины в синтезе замещенных хинолинов с участием комплексов Pd

Азотсодержащие производные хинолинов представляют практический интерес для получения эффективных экстрагентов, сорбентов, комплексообразователей, ингибиторов коррозии, а также лекарственных препаратов. Известные в синтетической практике классические методы синтеза хинолинов позволяют получать лишь простейшие их производные и эти методы малопригодны для синтеза функциональнозамещенных хинолинов. К моменту начала наших исследований сведения о проведении реакции *o*-иоданилина с пропаргиламинами под действием комплексов Pd с получением хинолинов в литературе отсутствовали.

Для выяснения возможности осуществления реакции пропаргиламинов с *орто*-йоданилином, а также с целью синтеза функциональнозамещенных хинолинов, мы исследовали взаимодействие пропаргиламинов с *o*-йоданилинами под действием комплексных палладиевых катализаторов. Приступая к исследованию данной реакции, мы первоначально предполагали получение наряду с целевыми хинолинами и аминзамещенных индолов, в частности, производных грамина. Однако наши ожидания не оправдались. В предварительных экспериментах обнаружили, что наиболее высокие выходы продуктов гетероциклизации *o*-иоданилина с *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амином удается получить при проведении реакции в присутствии катализатора Pd(OAc)<sub>2</sub> (5-10 моль %) в условиях (100<sup>0</sup>С, 20ч, ДМФА) и введении в состав каталитической системы K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и LiCl.

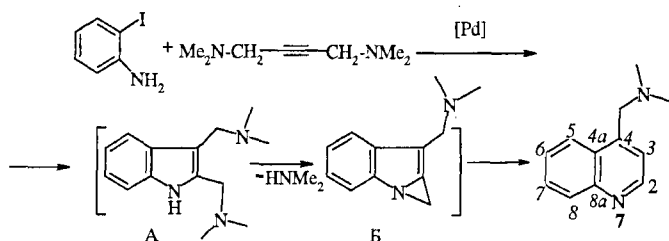
При взаимодействии *o*-иоданилина с N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-тетраметилбут-2-ин-1,4-диамином в мольном соотношении 1:3 в указанных выше условиях наблюдается образование азотсодержащего гетероцикла **7** с выходом ~90%, молекулярный вес которого составляет M<sup>r</sup>186, что соответствует брутто-формуле C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Как выяснилось, в выбранных условиях реакции ожидаемый бис(2,3-диметиламинометил)индол C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> не образуется. В масс-спектре полученного соединения имеются интенсивные пики ионов с массой 58, 143 и

159, соответствующие отрыву от молекулярного иона фрагментов  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}-]$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$  и  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$ , что характерно для путей фрагментации хинолинов и изохинолинов. В УФ-спектре соединения **7** наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 311 и 287 нм, характерные для 4-замещенных хинолинов.

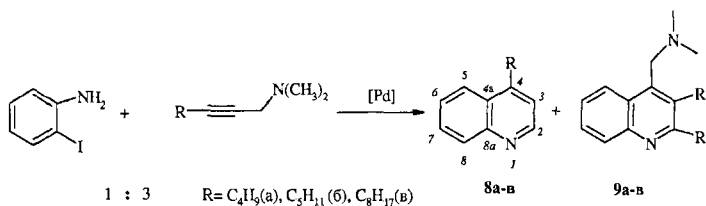
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **7** имеется шестипротонный интенсивный сигнал, принадлежащий метильным группам, связанным с атомом азота. В слабом поле содержатся сигналы, отвечающие хинолиновому остову молекулы, причем четыре атома водорода бензольного кольца представляют собой ABCD-систему протонов в области 7.53-8.19 м.д. Два протонных сигнала при атомах  $\text{C}^2$  и  $\text{C}^3$  проявляются при 8.82 и 7.36 м.д. с вицинальной КССВ  $^3J$  4.0 Гц. В эксперименте HSQC вышеописанные сигналы коррелируют со слабопольным сигналом атома углерода  $\delta(\text{C}^2)$  150.08 м.д., связанным с кольцевым атомом азота, а также с более сильнопольным сигналом в ароматической области при  $\delta(\text{C}^3)$  121.38 м.д. В эксперименте HMBC наблюдаются кросс-пики сигналов метиленовых протонов при  $\delta(\text{CH}_2-\text{N})$  3.81 м.д. с резонансами четвертичных углеродных атомов при 127.62 ( $\text{C}^4$ ) и 144.55 ( $\text{C}^5$ ) м.д., а также с метиновым атомом углерода  $\text{C}^3$  121.38 м.д., подтверждая таким образом положение диметиламинотетильной группы при атоме  $\text{C}^4$  хинолинового кольца.

Полученные данные для выделенного соединения с брутто-формулой  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$  позволили нам предложить структуру N,N-диметил-(4-хинолинил)метанамина **7**. Для объяснения схемы механизма его формирования мы предположили, что в условиях наших опытов первоначально образуется бис(2,3-диметиламинотетил)индол (А), который претерпевает внутримолекулярное переаминирование с одновременной циклизацией в малоустойчивый 1-аза-4-диметиламинотетилтрицикло[4.4.0<sup>6,10</sup>.0<sup>1,3</sup>]-дека-3,5,7,9-тетраен (Б), легко изомеризующийся в N,N-диметил-(4-хинолинил)метанамин **7**.





С целью изучения границ приложения приведенной выше реакции, а также распространения обнаруженного нами метода гетероциклизации *орто*-иоданилина с пропаргиламинами на другие замещенные пропаргиламины, мы исследовали реакцию *о*-иоданилина с *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амином, взятых в соотношение 1:3, в разработанных нами условиях (100°C, 20ч, ДМФА). В результате получили смесь моно- и тризамещенных хинолинов, разделенных с помощью колоночной хроматографии на индивидуальные хинолины **8а** и **9а**.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **8а** имеется весь набор сигналов атомов углерода и водорода, характерных для 4-алкилзамещенных хинолинов. Для соединения **8а** в эксперименте НМВС наблюдаются кросс-пики сигналов метиленовых протонов при первом атоме углерода алкильного заместителя 3.05 м.д. с резонансами четвертичных углеродных атомов при атомах  $\text{C}^4$  (127.62) и  $\text{C}^{4a}$  (148.30 м.д.), а также с метиновым атомом углерода  $\text{C}^3$  (118.81 м.д.), что свидетельствует о присоединении алкильного заместителя в положение  $\text{C}^4$ .

Для соединения **9а** четырехспиновая протонная система ABCD в области слабого поля (7.46-8.22 м.д.) относится к бензольному кольцу молекулы хинолина **9а** аналогично спектральным характеристикам ЯМР  $^1\text{H}$  молекулы хинолина **7**, но двухпротонная система АВ в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , отвечающая пиридиновому фрагменту молекулы, отсутствует. Однако при этом появляются сильнополюные сигналы при 0.91-3.06 м.д., отвечающие двум бутильным

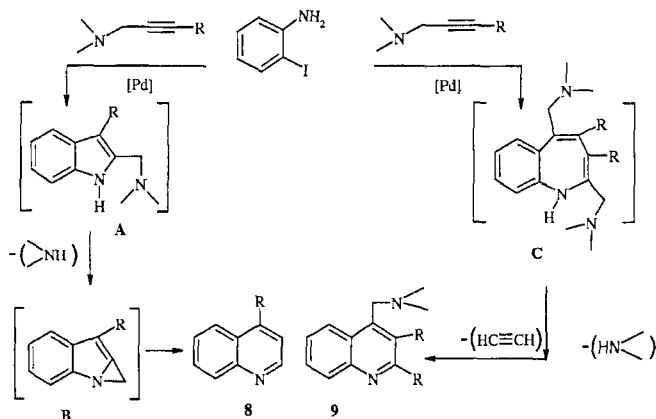
заместителям. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  **9a** наблюдаются 8 сигналов, коррелирующих с протонами двух бутильных заместителей в положениях  $\text{C}^2$  и  $\text{C}^3$  молекулы **9a** в гетероядерном эксперименте HSQC. Положение заместителей в **9a** определено на основании кросс-пиков сигналов  $\alpha$ -аллильных метиленовых протонов  $\delta\text{H}$  2.93 и 3.06 м.д. с сигналами углеродных атомов  $\text{C}^3$  133.74 и  $\text{C}^2$  162.10 м.д. в эксперименте HMBC с учетом геминальных протон-углеродных спиновых взаимодействий. Сохранение положения группы  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$  в молекуле соединения **9a** подтверждается наличием в эксперименте HMBC кросс-пиков, обусловленных взаимодействием атомов водорода метиленовой группы с углеродными атомами  $\text{C}^3$  ( $\delta$ 133.74),  $\text{C}^4$  ( $\delta$ 140.40) и  $\text{C}^{4a}$  ( $\delta$ 127.17 м.д.).

Масс-спектр соединения **9a** содержит молекулярный ион  $M^+$  с массой 326, отвечающий брутто-формуле  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2$ . Изотопные пики  $[M+1]^+$  и  $[M+2]^+$  составляют 23 и 2.6%, соответственно, расчетные значения для данного соединения составляют 24 и 2.9%, что подтверждает брутто-формулу данного соединения. Максимальный пик (100%) в масс-спектре хинолина **9a** соответствует иону  $m/z$  58  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$  в соответствии с правилом выброса максимального алкильного радикала. Основным направлением фрагментации в данном масс-спектре является образование нечетноэлектронного иона  $m/z$  282  $[M-\text{NMe}_2]^+$  с последующим выбросом нейтральных молекул алканов  $[(M-\text{NMe}_2) - \text{C}_n\text{H}_{2n+2}]^+$  (ионы  $m/z$  266, 252, 238, 224, 210, 196, 182) в соответствии с правилом Карни - Мандельбаума.

Реакция *o*-иоданилина с *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амином в присутствии катализатора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (мольное соотношение 1:3:0.05) за 20ч при  $100^\circ\text{C}$  приводит к смеси хинолинов (**8a**, 25%) и (**9a**, 74%). При повышении температуры до  $120^\circ\text{C}$  выход соединений **8a** и **9a** составляет 6 и 23%, соответственно. При более низкой температуре ( $20$ - $80^\circ\text{C}$ ) реакция не идет. При замене ДМФА на ДМСО выход замещенных хинолинов **8a** и **9a** составляет 8 и 18%, соответственно. В толуоле, бензоле и диоксане реакция не идет. Среди испытанных катализаторов на основе комплексов и солей Pd  $[\text{PdCl}_2$ ,

$\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ni} [\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{Co} [\text{Co}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{Fe} [\text{Fe}(\text{acac})_3]$  каталитическую активность проявил лишь  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .

В разработанных оптимальных условиях в реакцию с *o*-иоданилином были вовлечены *N,N*-диметилокт-2-ин-1-амин и *N,N*-диметилундец-2-ин-1-амин. Во всех этих опытах наряду с соединениями **8б-в** наблюдали образование тризамещенных хинолинов **9б-в** в соотношении **8б-в** : **9б-в** ~ 1:3.



Надо полагать, что образование 4-замещенных хинолинов **8а-в** проходит по аналогичной схеме, предложенной для соединения **7**. Что касается тризамещенных хинолинов **9а-в**, то они могут быть получены присоединением двух молекул исходного пропаргиламина к *o*-иоданилину с образованием промежуточных 2,5-бис(метиламинометил)3,4-диалкил-1-*H*-бензоазепинов, которые в дальнейшем претерпевают скелетные превращения с образованием структур **9а-в** и одновременным элиминированием молекул диметиламина и ацетилена, идентифицированных нами методом ГХ. Предложенный нами вероятный механизм образования хинолинов **7**, **8а-в**, **9а-в** хорошо согласуется с полученными экспериментальными и известными в литературе данными.

Таким образом, нами впервые установлено, что гетероциклизация *o*-иоданилина с пропаргиламинами под действием комплексов Pd проходит с образованием в одну препаративную стадию ранее труднодоступных 4- и 2,3,4-замещенных хинолинов с высокими выходами.

### 3. Некоторые аспекты практического применения азот- и серасодержащих соединений

Некоторые из синтезированных нами индивидуальных соединений или в виде солей с органическими кислотами были испытаны на биологическую активность. В частности, были проведены исследования на биологическую активность солей 1,4-диметиламинотетраметилбутина-2 (бутамина). Для исследования были выбраны соли 1,4-диметиламинотетраметилбутина-2 с аскорбиновой, изофталиевой, щавелевой, адипиновой и янтарной кислотами. Из числа испытанных соединений наиболее высокая ростостимулирующая активность обнаружена у соли бутамина с аскорбиновой кислотой.

Как выяснилось, бутамина в чистом виде также обладает высокой активностью, что значительно снижает затраты на потенциальное производство и применение бутамина в качестве коммерческого препарата, обладающего ростостимулирующей и фунгицидной активностью. Лабораторными экспериментами показано, что наибольшая эффективность препарата проявляется при обработке семян 0.01% раствором бутамина. Дальнейшее увеличение концентрации заметных изменений активности не вызывает. С целью изучения эффективности метода предпосевной обработки семян новым экологически безопасным химическим препаратом, способным вызвать у растений зерновых культур устойчивую реакцию к целому ряду почвенных фитопатогенных микроорганизмов, были проведены полевые испытания.

Полевые испытания проводились путем обработки семян яровой пшеницы сорта Башкирская 26 препаратом "Бутамина" на поражаемость растений корневыми гнилями. Испытания были проведены в Предуральской степной зоне Республики Башкортостан на базе НП «Казангуловское» Башкирского НИИ сельского хозяйства (БНИИСХ) в трехкратной повторности на общей площади 0.9 га, учетная площадь делянок 500 м<sup>2</sup>. Агротехника возделывания яровой пшеницы является общепринятой для данной зоны и включает протравливание семян и защиту растений от сорняков и болезней

одинаково для всех опытных вариантов. Опыты включали следующие варианты: 1. Контроль; 2. Бутамин-0.01; 3. Бутамин-0.1; 4. Премис 200.

По результатам исследований впервые обнаружена высокая биологическая активность бутамина в отношении возбудителей корневых гнилей зерновых культур. Индукция в обработанных растениях защитных антиоксидантных систем, а также спектральная характеристика хлорофилл – белковых комплексов пораженных растений пшеницы в процессе патогенеза, свидетельствует о повышении устойчивости растений к грибковым болезням на всех этапах инфекционного процесса. Предпосевная обработка семян всеми изученными препаратами, представленными в таблице 9, 10, значительно оптимизирует обменные процессы в растениях, что является одним из механизмов повышения комплексной устойчивости к болезням и способствует экологизации защиты пшеницы в связи с уменьшением кратности обработки посевов фунгицидами в период вегетации.

**Таблица 9.** Интенсивность развития болезней ( $R_B$ ) и пораженность (%) посевов пшеницы (сорт Башкирская 26) корневыми гнилями в период кущения (11 июня 2010)

Препарат (концентр.)	Количество пораженных растений				$R_B$ -интенсивность развития болезни	% поражения
	0	1	2	3		
Контроль	90	0	2	8	37,3	40
Бутамин (0.01)	100	0	0	0	0	0
Бутамин (0.1)	84	12	4	0	10	16
Премис 200 (0.1)	94	6	0	0	6	6

**Таблица 10.** Влияние препаратов на урожайность яровой пшеницы сорта Б-26

Препарат (концентр.)	Число растений на корню	Вес зерна с 1 колоса (г)	Урожайность, ц/га	Длина растений (см)	Длина колоса (см)	Число зерен в колосе
Контроль	68	0.330	16.8	46	7.0	19
Бутамин (0.01)	94	0.810	29.9	61	7.7	23
Бутамин (0.1)	92	0.735	29.0	57	7.7	22
Премис 200 (0.1)	99	1.055	31.0	62	8.0	24

**Таблица 11.** Интенсивность развития болезней (Р<sub>Б</sub>, %) и пораженность (%) посевов пшеницы (сорт Башкирский 26) корневыми гнилями в предуборочный период (27 июля 2010)

Препарат (концентр.)	Сила роста	Степень пораженности растений				Р <sub>Б</sub> - интенсивность развития болезни, %	% поражения
		0	1	2	3		
Контроль	0.93	84	4	48	4	40.7	56
Бутамин (0.01)	1.2	84	4	12	0	14	16
Бутамин (0.1)	1.1	88	12	0	0	12	12
Премис 200 (0.1)	1.0	94	6	0	0	6	6

Применение этих препаратов на яровой пшенице позволило снизить поражение растений мучнистой росой в 2-3 раза, а развитие корневых гнилей уменьшилось более чем на 70% по отношению к контролю. В связи с тем, что вегетационный период 2010 года отличался сухой и жаркой погодой со среднесуточной температурой воздуха 25.7<sup>0</sup>С, в целях адаптации к неблагоприятным факторам внешней среды, повышения устойчивости растений к болезням при выращивании зерновых культур, является целесообразным использование предложенного нами препарата «Бутамин» в засушливых условиях, т.к. он обеспечивает значительное повышение урожайности и качества зерновой продукции в степной и засушливой зоне Республики Башкортостан (табл. 10). Урожайность зерна пшеницы с применением предложенного нами препарата выросла на 110 – 180% при урожайности 16.8 ц/га в контрольном опыте. Количество сырой клейковины увеличивается на 1.8-3.3%. Предпосевная обработка семян позволяет повысить энергию прорастания семян, что приводит к ускорению стартового роста проростков при дефиците почвенной влаги на 4.4-5.8 мм. В период активной вегетации после воздействия высокотемпературного фактора содержание общего азота в листьях и корнях опытных растений - больше белкового, а у контрольных – небелкового азота.

Таким образом, полевые исследования показали, что полученные нами соединения являются достаточно перспективными в качестве регуляторов роста растений с одновременным фунгицидным действием для включения в

фитосанитарные технологии при возделывании зерновых культур, особенно пшеницы. Фунгицидное действие препаратов было более значительным при низкой норме расхода 10г/1га. В экстремальных условиях вегетирующего сезона ростостимулирующее действие оказалось значительным, т.е. было отмечено увеличение продуктивных стеблей, высота растений по сравнению с контролем увеличилась на 4.8%, длина колоса на 7.3%, количество зерен в колосе – на 10.9%. Наилучшие результаты по урожайности и против корневых гнилей (при развитии болезни в контроле 56.0%) были получены в вариантах с препаратом «Бутамин».

Несмотря на то, что сравнительно небольшой процент всей производимой серы используется для производства сельскохозяйственных фунгицидов, данный элемент занимает ключевую позицию в производстве препаратов, обладающих противогрибковой активностью. Сера входит в состав фунгицидов как в чистом виде, так и в виде неорганических и органических соединений (тиоамиды, медный купорос). Следует отметить, что среди широко используемых серасодержащих фунгицидов доминирующее положение занимают давно известные препараты (препарат «Vuprofezin», Премис 200). Из выше сказанного следует вывод, что поиск и создание новых более эффективных серасодержащих препаратов является важной и актуальной задачей.

Полученные данные по полевым испытаниям позволили нам предположить, что продукт взаимодействия бутамина с элементной серой (см. главу 2.1.) также должен обладать высокой фунгицидной и ростостимулирующей активностью.

В Башкирском научно-исследовательском институте сельского хозяйства нами были проведены испытания влияния обработки семян яровой пшеницы сорта Башкирская 26  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметилбутандитиоамидом 4 и  $N,N$ -диметилтиохромен-2-амином 7 на поражаемость растений корневыми гнилями.

**Таблица 12.** Фунгицидная активность  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметилбутандитиоамида **4** и  $N,N$ -диметилтиохромен-2-амина **7**

Соединение (концентр.)	Коэффициент силы роста	% поражения
<b>4</b> (0.1)	1.4	11.4
<b>4</b> (0.01)	1.05	26.5
<b>7</b> (0.1)	1.32	16.7
<b>7</b> (0.01)	1.22	31.4
контроль	1.06	57.1

**Таблица 13.** Биологическая эффективность  $N^1N^1N^4N^4$ -тетраметилбутандитиоамида **4** и  $N,N$ -диметилтиохромен-2-амина **7**

Соединение (концентр.)	Средняя длина проростков, см	Средняя длина корней, см
<b>4</b> (0.1)	15.75	11.68
<b>4</b> (0.01)	11.09	10.37
<b>7</b> (0.1)	12.41	9.31
<b>7</b> (0.01)	12.01	9.79
контроль	10.68	9.75

Как видно из табл. 12, 13 полученные нами соединения обладают высокой фунгицидной активностью, а также обладают ростостимулирующими свойствами. Наличие ростостимулирующих свойств у исследованных соединений свидетельствует о том, что они способствуют повышению урожайности и являются безопасными для самих растений, что делает перспективным проведение дальнейших исследований на биологическую активность синтезированных нами соединений.

### Выводы

1. Выполнена программа исследований по разработке новых эффективных каталитических методов синтеза практически важных тиоамидов, тиофенов, тирантионов, тиетенов, замещенных хинолинов реакцией пропаргиламинов различной структуры с элементной серой и *орто*-йоданилинами с высокими выходами и селективностью.



2. Установлено, что при взаимодействии пропаргиламинов с элементарной серой в присутствии трехкомпонентной каталитической системы  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$  в условиях ( $130^\circ\text{C}$ , растворитель толуол, 6 ч.) образуются тиоамиды с выходами 50%, а при использовании в данной реакции гетерогенного катализатора  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  удается направить реакцию преимущественно в сторону образования 2,5-дизамещенных тиофенов с общим выходом 58 - 61%.
3. Впервые осуществлена реакция *N,N*-диметил-*N*-(3-фенил-2-пропин)-1-амин с элементарной серой, взятых в соотношении 1:4, в растворе толуола под действием катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$  в условиях ( $130^\circ\text{C}$ , 6 ч) с образованием 3-(фенилметилен)-2-тирантиона с выходом 80%.
4. Впервые показано, что реакция элементарной серы с 1-пиперидил-3-алкил-2-пропином в присутствии катализатора  $\text{Co}(\text{acac})_2$  приводит к образованию 4-алкил-2*H*-тиет-2-тионов с высокими выходами (60%).
5. Разработан новый препаративный метод синтеза 4- и 2,3,4-замещенных хинолинов реакцией пропаргиламинов с *o*-йоданилином с использованием в качестве катализатора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .
6. Установлена высокая фунгицидная и ростостимулирующая активность  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметил-2-бутин-1,4-диамина по сравнению известными препаратами. Одновременно выявлена высокая фунгицидная и иммуностимулирующая активность по отношению к зерновым культурам соединений  $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметилбутандитиоамида и *N,N*-диметилтиохромен-2-амин, которые успешно прошли лабораторные испытания.

**Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Шайбакова М.Г., Махмудияров Г.А., Халилов Л.М., Парамонов Е.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Пропаргиламины в синтезе замещенных хинолинов с участием комплексов Pd // ЖОрХ.- 2010.- Т. 46.- С. 428-432.
2. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г.А., Ибрагимов А.Г. Синтез пропаргиламинов аминотетилированием ацетиленов *gem*-диаминами // ЖОрХ.-2010.- Т.46.-Вып.1.- С.44-48.

3. Патент РФ 2378249 “Способ получения 4 - (диметиламино)1-алкил-1-метил-2-бутин-1-олов” 2010, Бюл. №1. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г.А., Ибрагимов А.Г. Ковтуненко И.А.
4. Патент РФ 2384367 “Способ получения 2-[(диметиламино)метил]фенола“. 2010, Бюл. №8. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г.А., Ковтуненко И.А., Ибрагимов А.Г.
5. Патент РФ 2408572 “Способ получения *N,N,N,N*-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина”. 2011, Бюл. №1. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Ибрагимов А.Г., Махмудияров А.Г., Ковтуненко И.А.
6. Патент РФ 2402516 “Способ получения 1-аминометил- $\alpha,\omega$ -алкадиinov”. 2010, Бюл. №30. Джемилев У. М., Шайбакова М. Г., Махмудияров Г. А., Ибрагимов А.Г., Титова И. Г., Халилов Л. М.
7. Патент РФ 2391335 “Способ получения 1-аминометил-2-фенилацетиленов”. 2010, Бюл. № 16. Джемилев У. М., Шайбакова М. Г., Махмудияров Г. А., Ибрагимов А.Г.
8. Патент РФ 2409544 “Способ получения несимметричных  $\alpha,\omega$ -ди(аминометил)алкадиinov”. 2011, Бюл. №2. . Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г.А., Ибрагимов А.Г., Рамазанов И.Р.
9. Патент РФ 2404165 “Способ получения *N,N*-диметил *N*-(4-хинолинилметил)аминa. 2010, Бюл. №32. Джемилев У. М., Шайбакова М. Г., Махмудияров Г. А., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Парамонов Е.А.
10. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г. А., Ибрагимов А.Г. Синтез и реакции пропаргиламинов // *Всероссийская конференция по органической химии.*- Москва-2009.

Соискатель:



**Махмудияров Гилемдар Адыхамович**

**НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАРГИЛАМИНОВ  
С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ И О-ЙОДАНИЛИНОМ,  
КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.03. - Органическая химия

02.00.15.-Кинетика и катализ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Лицензия № 0177 от 10.06.96 г.

Подписано в печать 02.09.11 г.

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Формат 60×84/16. Усл.печ.л. 1,7. Уч.-изд.л. 1,7.

Тираж 120 экз. Заказ № 32.

450000, г.Уфа, ул. Ленина, 3,

ГБОУ ВПО Башгосмедуниверситет Минздравсоцразвития