

ЦИКЛОТИОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНИЛ- И БЕНЗИЛГИДРАЗИНОВ С ПОМОЩЬЮ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА И СЕРОВОДОРОДА

Мурзакова Н.Н.¹, Надыргулова Г.Р.², Ахметова В.Р.^{1,2}

¹Башкирский государственный университет, Уфа

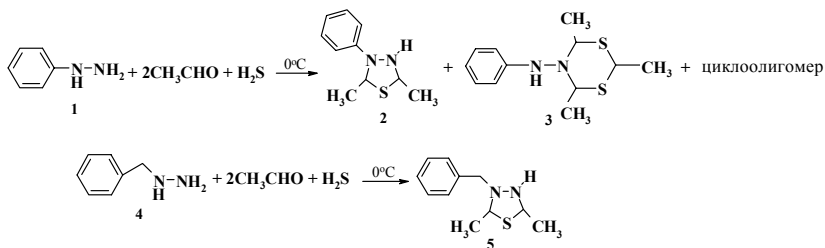
²Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

В России до настоящего времени темпы утилизации H_2S существенно отстают от темпов его производства при переработке сернистой нефти. В этой связи разработка новых технологий, предусматривающих использование H_2S с получением веществ с полезными свойствами, является одним из важных и перспективных направлений современной химической промышленности.

В настоящее время большой практический интерес для медицины, пищевой промышленности, сельского хозяйства представляют синтетические азотсодержащие гетероциклы. Так, производные гидразина 1,3,4-тиадиазолидинового ряда, известны как антибактериальные, антигрибковые и антивирусные агенты [1,2]. Для получения подобных гетероциклов нами изучена циклоконденсация арилгидразинов с H_2S и уксусным альдегидом по реакции Рюльмана [3].

Ранее [4] показано, что конденсация H_2S , CH_3CO и фенилгидразинов с образованием тиадиазолидинов и дитиазинов эффективно протекает в кислой среде. Установлено, что гетероциклизация фенилгидразина (**1**) с уксусным альдегидом и H_2S в нейтральной среде при $0^\circ C$ наряду с целевыми 1,3,4-тиадиазолидином (**2**) и 1,3,5-дитиазином (**3**) с выходами 50 и 25% соответственно, приводит к труднорастворимому циклоолигомерному продукту, идентификация которых затруднена.

При циклотиаалкилировании бензилгидразина (**4**) с уксусным альдегидом и сероводородом в этих условиях селективно образуется 3-фенил-2,5-диметил-1,3,4-тиадиазолидин (**5**) с выходом 70%.



1. Stillings M.R., Welbourn A.P., Walter D.J. Substituted 1,3,4-thiadiazoles with anti-convulsant activity. *Med. Chem.*, 1986, 29, P. 2280-2284.
2. Kidwai M., Negi N., Chaudhary S.R. *Acta Pharma.*, 1995, 45, P. 511.

3. Rühlmann K. Über die Synthese von 1,3,4-Thiadiazolidinen und 1,3,4-Thiadiazolen. J. Prakt. Chem., 1959, № 5, P. 285-291.
4. Ахметова В.Р., Надыргулова Г.Р. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2006, № 10, с. 1758-1767.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ ДИОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Морозова Н.В.

Тюменский государственный университет

В межфазном катализе большой интерес вызван к реакциям, включающим стадию депротонирования субстрата. Важным преимуществом метода МФК в таких системах является использование твердых гидроксидов щелочных металлов и их водных растворов, позволяющих значительно упростить условия синтеза.

Значительное число работ посвящено алкилированию субстратов, растворимых в органической фазе. Однако механизм реакций алкилирования субстратов, способных растворяться в щелочной водной фазе, в том числе диолов, практически не изучен. Соответственно, нет однозначных представлений о механизме действия катализаторов межфазного переноса, принципах подбора органических растворителей и других условий процесса.

В работе рассмотрены кинетические схемы реакций на примере системы «жидкость/жидкость» («ж/ж») в предположении, что: 1) стадия алкилирования протекает в органической фазе (экстракционный механизм); 2) стадия алкилирования протекает на поверхности раздела фаз (ПРФ). Были получены выражения для удельных скоростей реакции образования моно- и диэфира, согласно которым скорости реакций алкилирования, протекающих по экстракционному механизму, должны иметь первый порядок по субстрату, по щелочи и алкилирующему агенту и увеличиваться с уменьшением содержания воды в полярной фазе. Скорости реакций алкилирования, протекающие на ПРФ, должны иметь дробный порядок по субстрату, щелочи и по межфазному переносчику, первый порядок по алкилирующему агенту, а также должны незначительно уменьшаться с увеличением содержания воды в полярной фазе.

Экспериментальное подтверждение получил механизм с участием поверхности раздела фаз. Было установлено, что вид кривых по влиянию количества субстрата и щелочи, а также межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромида на скорость реакций алкилирования диолов аллилхлоридом в системах «ж/ж» аналогичен виду изотерм адсорб-