

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

СЕРИЯ

химия и химическая технология

Иваново 2011



(H) Be ЛИТИЙ БЕРИЛЛИЙ Mg Na МАГНИЙ НАТРИЙ K Ca КАЛЬЦИЙ КАЛИЙ МЕДЬ ЦИНК Sr Rb РУБИДИЙ СТРОНЦИЙ Ag СЕРЕБРО КАДМИЙ 56 Cs Ba ЦЕЗИЙ БАРИЙ 80 Hg Au золото РТУТЬ 88 Fr Ra ФРАНЦИЙ РАДИЙ

TOM 54

ВЫП. 3

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

Том 54 Вып. 3

Иваново 2011

À

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор О.И. Койфман (д.х.н., профессор, член-корр. РАН)

Зам. гл. редактора В.Н. Пророков (к.х.н.)

Зам. гл. редактора В.В. Рыбкин (д.х.н., профессор)

Зам. гл. редактора А.П. Самарский (к.х.н.)

Зав. редакцией А.С. Манукян (к.т.н.)

В.К. Абросимов (д.х.н., проф.), М.И. Базанов (д.х.н., проф.), Б.Д. Березин (д.х.н., проф.), В.Н. Блиничев (д.ж.н., проф.), С.П. Бобков (д.ж.н., проф.), В.А. Бурмистров (д.х.н., проф.), Г.В. Гиричев (д.х.н., проф.), О.А. Голубчиков (д.х.н., проф.), М.В. Клюев (д.х.н., проф.), А.М. Колкер (д.х.н., проф.), А.Н. Лабутин (д.ж.н., проф.), Т.Н. Ломова (д.х.н., проф.), Л.Н. Мизеровский (д.х.н., проф.), В.Е. Мизонов (д.ж.н., проф.), В.И. Светцов (д.х.н., проф.), Ф.Ю. Телегин (д.х.н., проф.), М.В. Улитин (д.х.н., проф.), В.А. Шарнин (д.х.н., проф.)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

проф. Дудырев А.С. (г. Санкт-Петербург) проф. Дьяконов С.Г. (г. Казань) акад. РАН Егоров М.П. (г. Москва) акад. РАН Еременко И.Л. (г. Москва) проф. Захаров А.Г. (г. Иваново) акад. РАН Монаков Ю.Б. (г. Уфа) член-корр. РАН Новаков И.А. (г. Волгоград)

акад. РАН Новоторцев В.М. (г. Москва) член-корр. РАН Овчаренко В.И. (г. Новосибирск) акад. РАН Саркисов П.Д. (г. Москва) акад. РАН Синяшин О.Г. (г. Казань) проф. Тимофеев В.С. (г. Москва) акад. РААСН Федосов С.В. (г. Иваново)

Издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2011

Адрес редакции: 153000, г. Иваново, пр. Фридриха Энгельса, 7, тел. 8(4932)32-73-07, E-mail: <u>ivkkt@isuct.ru</u>, http://CTJ.isuct.ru

Редактор: Н.Ю. Спиридонова

Технический редактор: М.В. Тимачкова

Англ. перевод: В.В. Рыбкин

Компьютерная верстка: А.С. Манукян

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-24169 от 20 апреля 2006 г.

Журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова

Подписано в печать 08.02.2011. Формат бумаги $60x84^{-1}/_8$. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,6. Усл. кр.-отт. 18,34. Учетно-изд. л. 15,12. Тираж 450 экз. Заказ 143.

Отпечатано с диапозитивов в ОАО «Ивановская областная типография». 153008, г. Иваново, ул. Типографская, б.

Подписка: ОАО Агентство «РОСПЕЧАТЬ» (подписной индекс 70381), ООО «Научная электронная библиотека» (www.e-library.ru).

©Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2011

Ä

T 54 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.512

2011

А.Н. Казакова, С.С. Злотский

О-АЛКИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ ГАЛОГЕНМЕТИЛ-ГЕМ.-ДИХЛОР-ЦИКЛОПРОПАНАМИ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет) e-mail: a-kazakova@inbox.ru

В результате О-алкилирования спиртов и фенолов галогенметил-гем.дихлорциклопропанами получены алкокси- и арилоксиметил-гем.-дихлорциклопропаны. Микроволновое излучение увеличивает выход продукта и сокращает продолжительность реакции О-алкилирования фенолов.

Ключевые слова: О-алкилирование, гем.-дихлорциклопропаны, дихлоркарбены, межфазный катализ, микроволновое излучение

Опубликован ряд работ [1-3], посвященных синтезу замещенных гем.-дихлорциклопропанов алкилированием фенолов, спиртов и тиолов хлор- или бромметил-гем.-дихлорциклопропанами (**Ia**, **б**). Так при О- и С-алкилировании, наряду с целевыми соединениями, в сопоставимых количествах образуются продукты замещения по кольцевым атомам хлора.

Нами изучены реакции соединений **Ia,6** с замещенными фенолами и спиртами, протекающие в условиях как межфазного катализа, так и в присутствии металлического натрия.

Фенолы (**Па-г**) в условиях межфазного катализа (система толуол–водный NaOH, катализатор – катамин АБ) с хлоридом (**Ia**) практически не реагируют, в то время как с бромидом (**Iб**) реакция протекает за 20 часов с образованием соответствующих арилоксипроизводных (**ІПа-г**).

 $R^1 = R^2 = H;$ (IIa, IIIa); $R^1 = R^2 = Cl;$ (IIB, IIIB); $R^1 = CH_3;$ $R^2 = H;$ (II6, III6); $R^1 = H;$ $R^2 = Cl;$ (IIr, IIIr). Cxema 1 Scheme 1

Присутствие в ароматическом ядре фенола электроотрицательных атомов хлора увеличивает скорость нуклеофильного замещения, и выход продуктов алкилирования повышается до 80% (табл. 1).

Использование микроволнового излучения (МИ) для воздействия на реакционную массу по-

зволяет резко снизить продолжительность реакции и увеличить выход целевых соединений **Ша-**г до 93%.

Оказалось, что в этих условиях межфазного катализа спирты (**IVa-г**) с соединениями **Ia,6** не реагируют. Мы осуществили их О-алкилирование реагентами **Ia,6** в присутствии металлического натрия в избытке соответствующего спирта.

 $R = HC_4H_9$; (**IVa, Va**);

 $R = BTOD.C_4H_0$; (**IV6, V6**);

 $R = CH_2 = CH - CH_2$; (**IVB**, **VB**);

 $R = C_6H_5CH_2$; (**IV** Γ , **V** Γ).

Cxeмa 2 Scheme 2

Особый интерес представляло О-алкилирование смеси пяти- и шестизвенных циклических ацеталей глицерина (VIa,6), производные которых находят широкое применение [4,5].

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2011 том 54 вып. 3