

судя по всему, вносит заметный вклад в уменьшение константы распределения ароматических углеводов. С другой стороны инкременты полярных функциональных групп органических неэлектролитов для этиленгликоля в большинстве случаев заметно ниже, чем для ионных жидкостей, что на первый взгляд выглядит удивительным. Данное явление, по-видимому, обусловлено сильной ионной и молекулярной ассоциацией исследованных ионных жидкостей.

Таким образом, можно сделать вывод, что по экстракционной способности в отношении к самым распространенным классам органических веществ ионные жидкости сравнительно мало отличаются от большинства полярных органических растворителей. По своим свойствам они наиболее близки к сильнополярным протофильным растворителям, таким как ДМСО. Очевидно также, что высокая вязкость ионных жидкостей, их дороговизна и трудность регенерации ограничивают их применение в качестве экстрагентов для извлечения органических веществ из углеводородных растворов. Однако несомненным достоинством этих соединений является их специфическое взаимодействие с ароматическими углеводородами.

Литература

1. *Синькевич А. В.* Сольватация гидрофобных ароматических соединений и их экстракционное разделение и концентрирование: Автореферат дис. ... к-та хим. наук. Минск, 2003.

СИНТЕЗ 3,5-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ХЛОРИЗОТИАЗОЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОРАЦИОНАЛЬНЫХ ПЕСТИЦИДОВ С ПОНИЖЕННЫМИ НОРМАМИ РАСХОДА

А. В. Клецков

Разработка рациональных путей получения и синтез новых химических соединений, обладающих полезными свойствами, является одной из основных задач химии. Новые химические соединения позволяют создавать материалы с улучшенными и необычными свойствами, оптимизировать и повышать эффективность процессов, снижать неблагоприятное воздействие на экологию и многое другое.

В этом отношении значительный интерес представляют производные изотиазола, для различных представителей которых был обнаружен широкий спектр биологической активности.

В лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ НАН Беларуси на основе последовательных превращений доступного и дешевого промышленного трихлорэтилена был разработан удобный способ синте-

за 4,5-дихлор-3-трихлорметилизотиазола **1** и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты **2** [1], представляющих собой удобные синтетические блоки для получения различных биологически активных веществ, содержащих изотиазольный цикл (рис. 1).

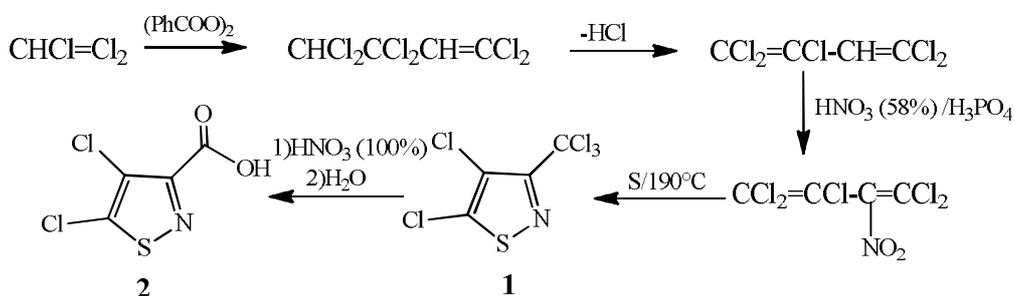


Рис. 1

Ряд замещенных 4-хлоризотиазолов, полученных на основе 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты, в том числе азометины на основе ванилиновых эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и арилдихлоризотиазолилкетоны, а так же сама кислота **2**, показали потенцирующую активность в композициях с неоникотиноидным инсектицидом имидаклопридом и перетроидным инсектицидом циперметрином в отношении личинок и имаго колорадского жука. Применение пестицидных композиций, содержащих 3,5-функционально замещенные 4-хлоризотиазолы, позволяет снизить нормы расходы пестицидов, преодолеть резистентность вредных микроорганизмов, снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и повысить экономическую эффективность сельскохозяйственной деятельности.

С целью поиска новых потенцирующих агентов инсектицидов и установления зависимости «структура-активность» в ряду изотиазолов была поставлена задача синтезировать ряд 3,5-функционально замещенных 4-хлоризотиазолов для исследования изменения биологической активности, вызываемой введением различных заместителей в положение 3 и 5 изотиазольного кольца.

СИНТЕЗ 5-АЛКОКСИ-4-ХЛОР-3-ТРИХЛОРМЕТИЛИЗОТИАЗОЛОВ

Для выяснения возможности использования производных 4-хлор-3-трихлорметилизотиазола в качестве потенцирующих агентов неоникотиноидного инсектицида “Кербер” было решено синтезировать ряд 5-алкокси-4-хлор-3-трихлорметилизотиазола.

4,5-Метокси-, этокси- и изопропоксизамещенные 3-трихлорметил-4-хлоризотиазолы **3-5** были синтезированы с выходами 73-78% по ранее описанной методике [1] кипячением раствора 4,5-дихлор-3-трихлор-

метилизотиазола **2** и алкоголята натрия в соответствующем спирте. По этой же методике с выходом 90% нами был получен 5-н-бутокси-4-хлор-3-трихлорметилизотиазол **6**, однако выход 5-бензилокси-4-хлор-3-трихлорметилизотиазола **7** не превышал 23%. Для увеличения выхода 5-бензилоксипроизводного **7** в качестве растворителя нами был взят тетрагидрофуран, в котором бензилат-анион генерировался действием на бензиловый спирт эквимольных количеств *трет*-бутилата калия [метод (a)] или гидрида натрия [метод (b)] (рис. 2). В обоих условиях выход соединения **7** составил 90%. Разработанный подход применим и для синтеза соединений **3-7**, таким образом, его можно считать общим для получения 5-алкоксипроизводных 4,5-дихлор-3-трихлорметилизотиазола, сочетающим в себе высокий выход конечного продукта и отсутствие побочных реакций по трихлорметильной группе (рис. 2).

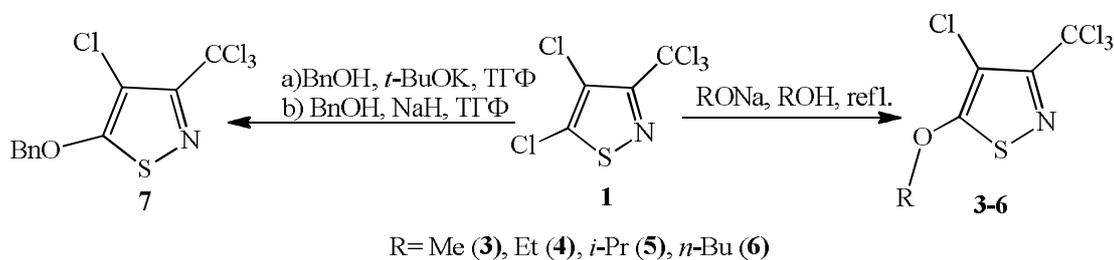


Рис. 2

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 5-ТИОАЛКИЛ(АРИЛ)-4-ХЛОРИЗОТИАЗОЛ-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Для получения целевых азометинов, нами первоначально был осуществлен синтез соответствующих 5-алкил(арил)тио-4-хлоризотиазол-3-карбоновых кислот. Так как в ранее описанной методике с использованием пиридина выход соответствующих алкил(арил)тиокислот был невелик, нами была предложена оптимизированная методика с проведением реакции в среде сухого метанола, с использованием натрия и метилового эфира 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты. Образующиеся метиловые эфиры 5-алкил(арил)тио-4-хлоризотиазолкарбоновых кислот *in situ* подвергались щелочному гидролизу (рис. 3).

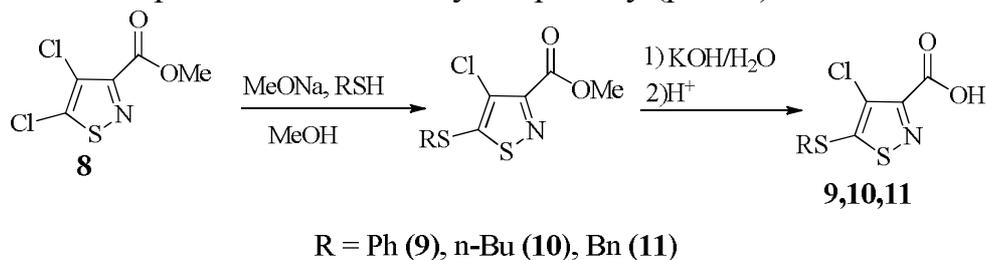


Рис. 3

Выход целевых 5-алкил(арил)тио-4-хлоризотиазол-3-карбоновых кислот достигал 84-90% в отличие от описанной ранее методики, где выход составлял 52-65% [2]. В дальнейшем для получения соответствующих эфиров было решено использовать хлорангидриды соответствующих 5-алкил(арил)тиозамещенных кислот. Синтез хлорангидридов осуществлялся в среде тионилхлорида с добавлением каталитического количества диметилформаида для ускорения процесса. Синтез соответствующих эфиров и далее азометинов осуществлялся в соответствии с описанными ранее методиками [3]. Следует отметить, что, в случае с 5-алкил(арил)тиопроизводными, исходные ванилиновые эфиры, как и целевые продукты – азометины плохо растворимы в метаноле, что обуславливает большее время реакции (рис. 4).

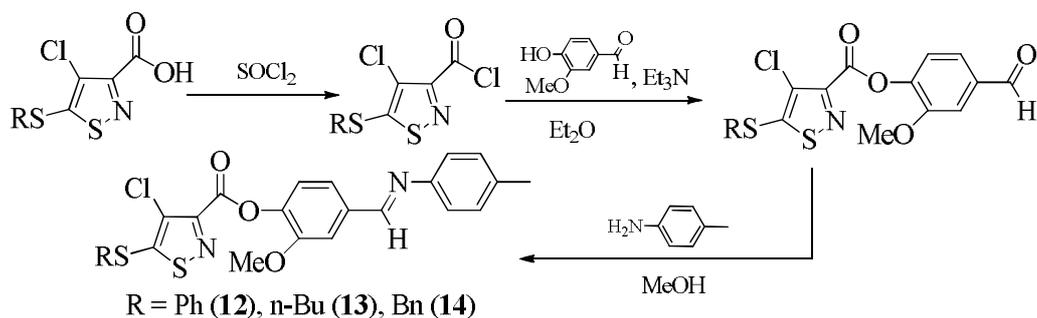


Рис. 4

СИНТЕЗ АЛКИЛИЗОТИАЗОЛИЛ КЕТОНОВ

Первоначально было решено проверить возможность использования магнийорганических и кадмийорганических соединений в реакции с хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты для получения целевых кетонов. Однако этот подход не дал положительных результатов. В качестве альтернативного подхода было исследовано взаимодействие нитрила 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты с алкилмагнийгалогенидами. С этой целью нами был синтезирован по ранее описанной методике [4] изотиазолилкарбонитрил **15**, в результате реакции которого с метилмагниййодидом и этилмагнийбромидом в сухом диэтиловом эфире при -40°C с последующей обработкой подкисленной водой с выходами 82% и 75% были получены соответствующие метил- и этилизотиазолил кетоны **16** и **17** (рис. 5).

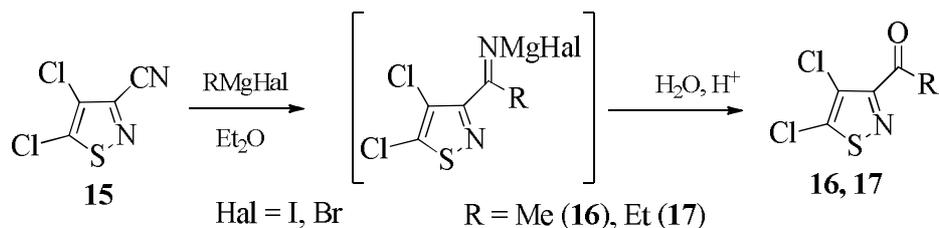


Рис. 5

ПОТЕНЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для 5-этоксиг-3-трихлорметил-4-хлоризотиазола было показано наличие потенцирующей активности в композиции с неонекотиноидным инсектицидом “Керебер”. Азометины и алкилизотиазолилкетоны находятся в стадии испытаний.

Литература

1. Кабердин Р. В., Поткин В. И., Ольдекон Ю. А. Синтез и некоторые реакции 3-трихлорметил-4,5-изотиазола // ЖОрХ. 1990. Т. 26. Вып. 7. С. 1560–1566.
2. Кабердин Р. В., Поткин В. И., Нечай Н. И., Синтез 5-алкил(арил)сульфанилпроизводных 3-трихлорметил-4,5-дихлоризотиазола и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты // ЖОрХ. 2007. Т. 43. №4. С. 590–593.
3. Potkin V. I, Zubenko Y., Vykhovetz A., Zolotar R. Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides // Natural Product Communications. 2009. Vol. 4. №9. P. 1205–1208.
4. Поткин В. И., Зубенко Ю. С., Нечай Н. И. Синтез 4,5-дихлор-3-цианоизотиазола и его функциональных производных // ЖОрХ. 2008. Т. 44. №7. С. 1048–1052.

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. В. Матвеев, Т. А. Савицкая

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан (ХТЗ), поли- β -(1 \rightarrow 4)-2-амино-2-дезоксиг-Д-глюкозамин – деацетилированное производное природного полимера хитина – вследствие уникального сочетания биосовместимости, физиологической активности, способности к биоразложению, доступности и др. [1] является объектом пристального внимания исследователей и потребителей. Устранить такие недостатки можно совмещая ХТЗ с другими полимерами, как на надмолекулярном уровне (смеси без химического взаимодействия компонентов), так и на молекулярном (интерполиэлектродитные комплексы (ИПЭК)). При этом оба метода модификации ХТЗ позволяют получать материалы с заранее заданными свойствами за счет варьирования не только природы полимеров, но и их количественного соотношения [2]. ИПЭК на основе ХТЗ и водорастворимого производного целлюлозы – поли- β -(1 \rightarrow 4)-2-ацетог-6-сульфог-Д-глюкопиранозы – (САЦ) представляют интерес как новый класс биоразлагаемых полимерных материалов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы растворителя на состав ИПЭК ХТЗ и САЦ, образующихся в водных растворах уксусной кислоты в присутствии глицерина, и нахождение условий получения пленок на основе ИПЭК.