

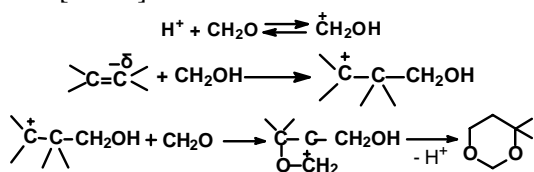
Ф.Н. Латыпова, Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: reaktiv2003@mail.ru

Ключевые слова: органический синтез, циклические ацетали, карбены, межфазный катализ, радикальная изомеризация, ион-радикалы, олефины, гликоли, альдегиды

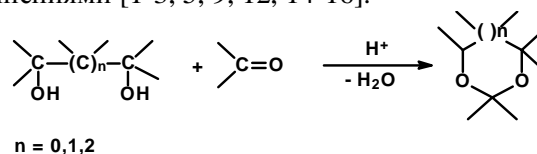
Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологии циклических ацеталей и их аналогов (получение, изучение строения, превращения, свойства, области применения и др.) начаты в Уфимском нефтяном институте – УНИ (с 1993 г. Уфимский государственный нефтяной технический университет – УГНТУ), во второй половине 60-х годов XX века на кафедре Общей химии доц. Д.Л. Рахманкуловым с сотрудниками. Результаты этих исследований впоследствии были обобщены в ряде обзоров и монографий [1-18].

На первом этапе основное внимание уделялось изучению конденсации промышленных олефинов (стирол, α -метилстирол и др.) с альдегидами (реакция Принса). Выполненные Д.Л. Рахманкуловым под руководством академика АН Армянской ССР В.И. Исагулянца и доц. М.Г. Сафарова работы по подбору катализаторов и условий реакции позволили создать практически безотходные технологии получения 4-арил-1,3-диоксанов [19-34].

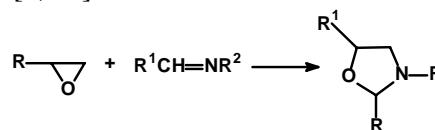


Было изучено влияние микроволнового излучения (МВИ), которое позволяет сократить время протекания реакции и увеличить селективность и выход целевых продуктов [33, 34].

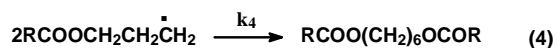
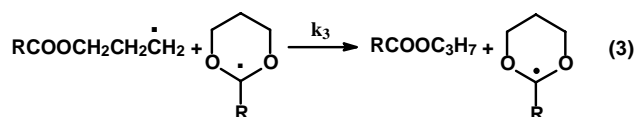
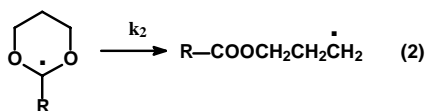
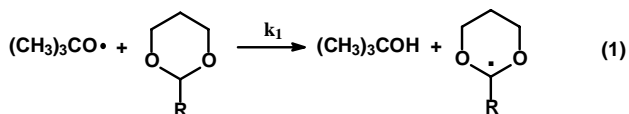
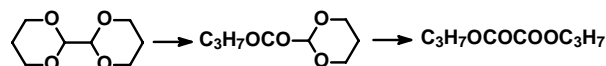
В тот же период Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками разработали улучшенные варианты известной реакции диолов с карбонильными соединениями [1-3, 5, 9, 12, 14-16].



Было показано, что в присутствии катионов ацетали с хорошими выходами получаются в реакциях переацетализации и обмена, а в реакциях с основаниями Шиффа образуются азотистые аналоги циклических ацеталей – 1,3-оксазолидины [3, 17].



Эти результаты были использованы в синтезе 1,3-дигетеро -2 силациклоалканов совместно с сотрудниками акад. М.Г. Воронкова [35-43].

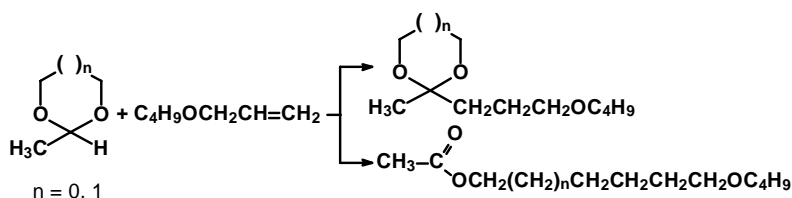

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^6 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^5 \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^4 \end{array} + \text{MeSi(OR}^7\text{)}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^6 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^5 \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^4 \end{array} + \text{R}^5\text{R}^6\text{C(OR}^7\text{)}_2$$
$$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CH}_2 \text{O} \xrightarrow{\text{инициатор}} \text{R} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CH}_3$$
$$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2 \longrightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot \quad (0)$$

$$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right\}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^2 \\
 \text{R}^1
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{R}^2 \\
 \text{R}^1\text{COOCH}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3
 \end{array}$$

$n = 0, 1, 2$

$$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_n \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{X} \\ | \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{X}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$$

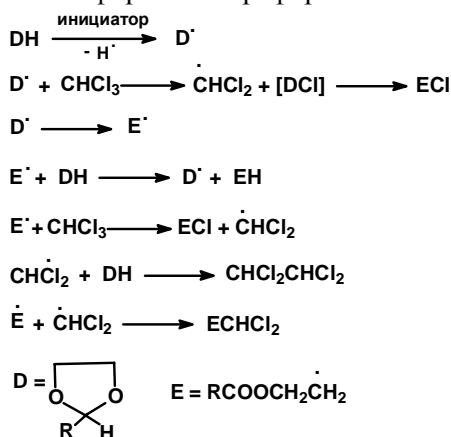
$\text{X}=\text{NR}; \text{S}; n=0,1,2$

Эта реакция открывает широкие возможности использования промежуточных циклических диалкоксиалкильных радикалов и изомерных им ацилоксиалкильных радикалов в органическом синтезе.

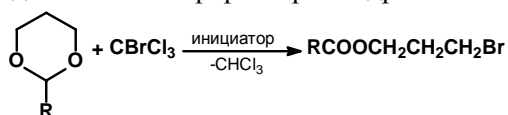


Гомолитическое замещение [1, 73-79]

Радикально – цепные реакции превращения циклических ацеталей в присутствии соединений со слабыми связями элемент-галоген (тетра- и тригалогидметан, N- бромсукцинимид и др.) включают отрыв галогена диалкоксиалкильными радикалами с последующей изомеризацией α – галоидацеталей в сложные эфиры галоидгидридов. Детальные кинетические исследования позволили Д.Л. Рахманкулову, С.С. Злотскому с сотрудниками обосновать механизм изомеризации в среде хлороформа, приводящий к параллельному образованию эфиров и хлорэфиров.



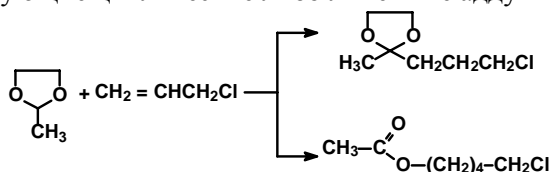
Изомеризация в среде бромтрихлорметана приводит только к эфирам бромгидринов:



Аналогично протекает бромирование циклических ацеталей N-бромсукцинимидом, при котором целевые бромэфиры образуются с количественным выходом при комнатной температуре (инициирование АИБН либо УФ-излучением).

Реакции свободнорадикального присоединения 1,3-диоксацикланов [80-133]

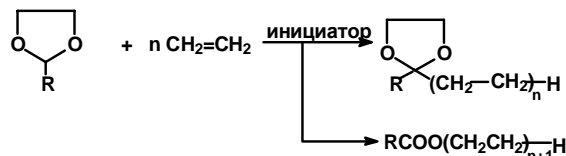
Циклические и перегруппированные линейные радикалы успешно присоединяются по кратным связям, что позволяет получать соответствующие циклические либо линейные аддукты.



Нуклеофильный характер циклических радикалов обуславливает их селективное присоединение по электрондефицитным двойным связям. В результате с количественным выходом были получены соответствующие 2-замещенные – 1,3-диоксаны:

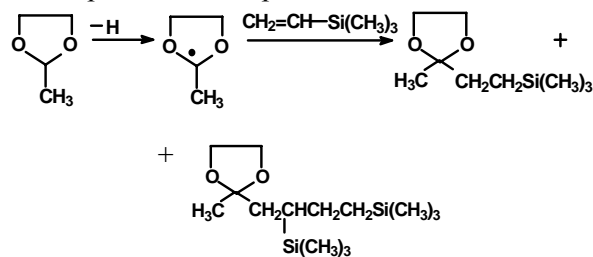


Наиболее подробно Д.Л. Рахманкулов и сотрудники совместно с учеником чл.-корр. АН СССР Р.Х. Фрейдлиной проф. А.Б. Терентьевым изучили практически важный процесс радикальной теломеризации низших олефинов циклическими ацетальными.



На примере этилена и пропилена было показано, что в зависимости от условий могут быть получены смеси изомерных циклических и линейных продуктов с числом мономерных звеньев $n = 2-15$. Были определены частные константы передачи цепи и доказаны процессы внутримолекулярной перегруппировки с 1,5- и 1,6- миграцией атомов водорода в растущих макрорадикалах. Узкие фракции 2-алкил-1,3-диоксоланов с $n=4-6$ и $n=8-10$ представляют значительный интерес как средне- и высококипящие растворители лакокрасочных материалов.

Самостоятельное значение имеют работы по присоединению диалкоксиалкильных радикалов к винилтриметилсилану. Эта реакция позволила получить кремнийсодержащие циклические ацетали различного строения.



В случае 2-трихлорметил-1,3 диоксациклоалканов эта реакция, инициируемая карбонилами металлов, протекает с промежуточным образо-