

УДК 547.1, 547.8

Ф.Н. Латыпова, Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский**ХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И ИХ АНАЛОГОВ В РАБОТАХ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ
Д.Л. РАХМАНКУЛОВА**

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

e-mail: reaktiv2003@mail.ru

Представлены основные достижения научной школы Д.Л. Рахманкулова, деятельность которой насчитывает более 40 лет, в области теоретической, экспериментальной и прикладной химии. Осуществлен подробный анализ работ Д.Л. Рахманкулова и его учеников в области синтеза 1,3-дигетероциклоалканов, представлены важнейшие итоги работ, посвященных химии гомолитических, гетеролитических и др. реакций циклических ацеталей. Приводятся основные результаты практического использования полученных технологических методов и приемов в науке и промышленности.

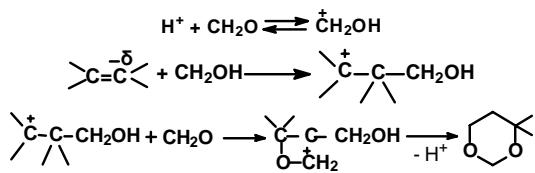
Ключевые слова: органический синтез, циклические ацетали, карбены, межфазный катализ, радикальная изомеризация, ион-радикалы, олефины, гликоли, альдегиды

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологий 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].

1. Методы получения 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов

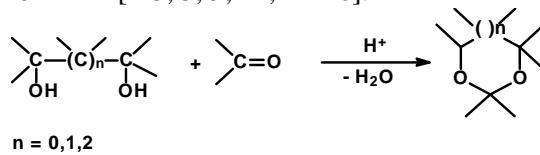
На первом этапе основное внимание уделялось изучению конденсации промышленных олефинов (стирол, α -метилстирол и др.) с альдегидами (реакция Принса). Выполненные Д.Л. Рахманкуловым под руководством академика АН Армянской ССР В.И. Исагулянца и доц. М.Г. Сафарова работы по подбору катализаторов и условий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



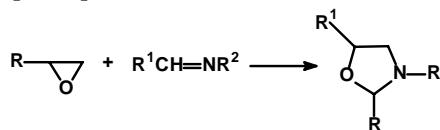
Были определены преимущества катионообменных смол перед другими гомо- и гетерогенными кислотными катализаторами. Отметим, что в дальнейшем Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками не раз возвращались к проблеме усовершенствования и модификации реакции Принса.

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

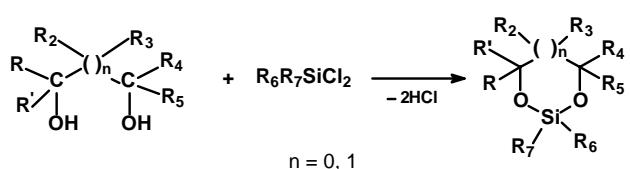
В тот же период Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками разработали улучшенные варианты известной реакции диолов с карбонильными соединениями [1-3, 5, 9, 12, 14-16].



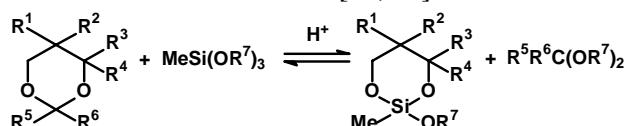
Было показано, что в присутствии катионитов ацетали с хорошими выходами получаются в реакциях переацетализации и обмена, а в реакциях с основаниями Шиффа образуются азотистые аналоги циклических ацеталей – 1,3-оксазолидины [3, 17].



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



При изучении химии кремнийорганических соединений особый интерес вызвала реакция циклических ацеталей (доноров диолов) с аллоксисиланами. Были найдены катализаторы и условия, при которых выход целевых циклических силоксанов составил 72-81% [38, 39].



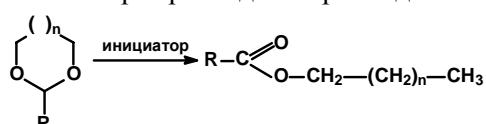
В дальнейшем этот подход был распространен на тио- и аза- аналоги циклических ацеталей [3, 17, 18].

2. Гомолитические реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов

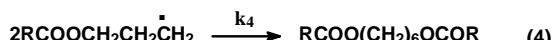
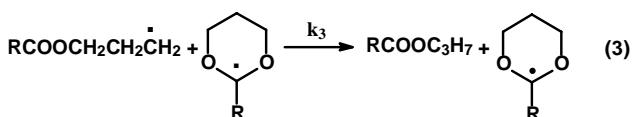
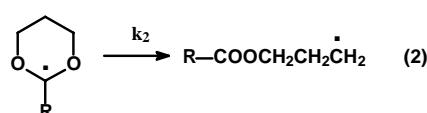
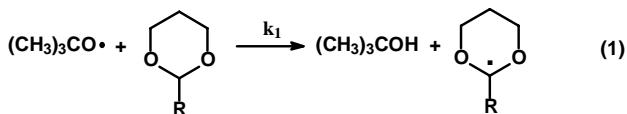
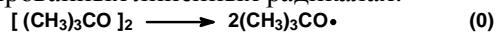
Бурное развитие химии гомолитических реакций, связанное, главным образом, с тем, что жидкофазное окисление, галогенирование, присоединение, олиго-, тело-, полимеризация и др. важные промышленные процессы протекают с участием кислород- и углеродцентрированных радикалов, стимулировало изучение инициированных превращений насыщенных гетероциклов, в частности 1,3-дигетероциклоалканов.

Радикальная изомеризация [1, 12, 17, 18, 44-72]

На первом этапе была подробно исследована изомеризация циклических ацеталей, инициированная термораспадом пероксидов.

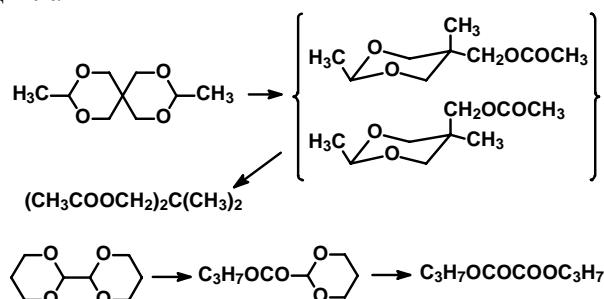


Формально этот процесс представляет собой внутримолекулярное окисление-восстановление. Одна из спиртовых групп восстанавливается до углеводородной за счет окисления ацетальной функции в сложноэфирную. Было подробно изучено влияние строения гетероциклов и условий, что позволило установить радикально-цепной механизм процесса с квадратичным обрывом на перегруппированных линейных радикалах:

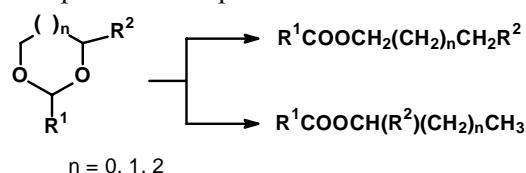


Было доказано образование дизифиров в качестве основных продуктов обрыва цепи. Параметр k_3/k_4 , где k_3 и k_4 – константы скоростей соответствующих реакций продолжения и обрыва цепи, является количественной мерой активности циклических ацеталей в изомеризации и, как было установлено, его величина определяется природой заместителя во втором положении и размером цикла.

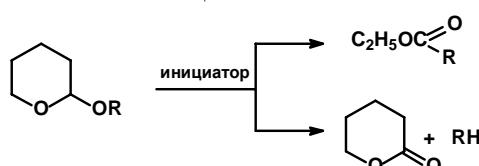
В спиро- и бициклических 1,3-диоксанах изомеризации подвергаются последовательно оба цикла



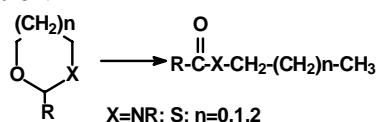
Несимметричные циклические ацетали – 2,4-дизамещенные 1,3-диоксациклоаны в ходе изомеризации образуют сложные эфиры, различающиеся строением спиртовой части.



Линейно-циклические ацетали – 2-алкоксиоксоциклоаны параллельно образуют соответствующие линейные и циклические сложные эфиры:



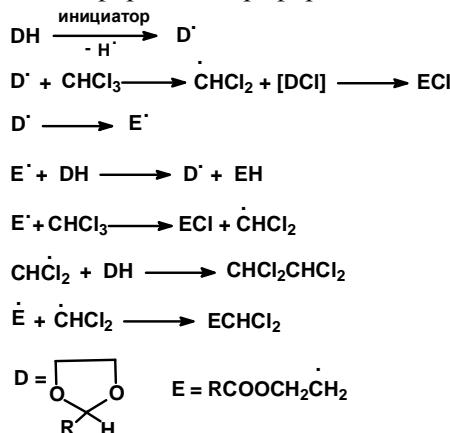
При переходе от производных первичных спиртов к вторичным и особенно третичным селективность образования лактонов резко возрастает. Изомеризация 1,3-оксогетероциклоалканов протекает с преимущественным образованием амидов либо тиоэфиров соответствующих карбоновых кислот:



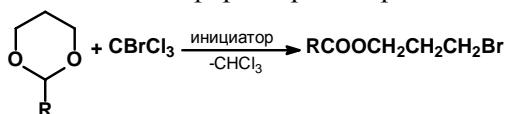
Эта реакция открывает широкие возможности использования промежуточных циклических диалкоксиалкильных радикалов и изомерных им ацилосиалкильных радикалов в органическом синтезе.

Гомолитическое замещение [1, 73-79]

Радикально – цепные реакции превращения циклических ацеталей в присутствии соединений со слабыми связями элемент-галоген (тетра- и тригалоидметан, N- бромусукцинимид и др.) включают отрыв галогена диалкоксиалкильными радикалами с последующей изомеризацией α – галоидакеталей 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.



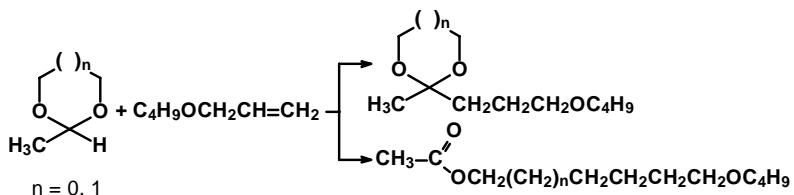
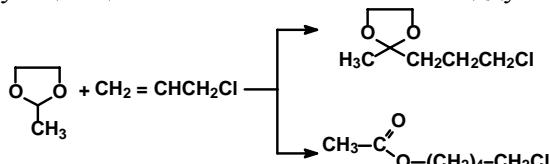
Изомеризация в среде бромтрихлорметана приводит только к эфиркам бромгидринов:



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

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

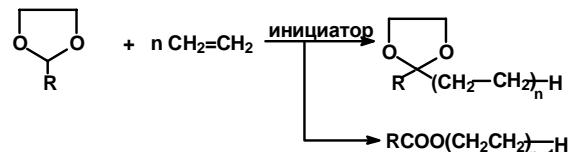
Циклические и перегруппированные линейные радикалы успешно присоединяются по кратным связям, что позволяет получать соответствующие циклические либо линейные аддукты.



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

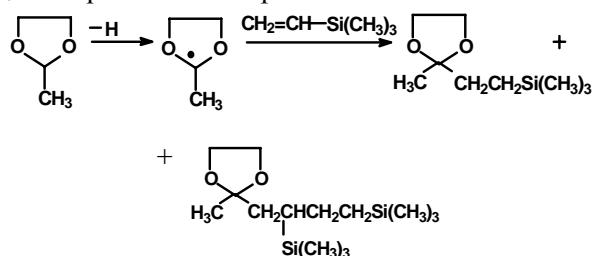


Наиболее подробно Д.Л. Рахманкулов и сотрудники совместно с учеником чл.-корр. АН СССР Р.Х. Фрейдлиной проф. А.Б. Терентьевым изучили практический важный процесс радикальной теломеризации низших олефинов циклическими ацеталями .



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 диалкосиалкильных 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-