

**На правах рукописи**

**Сюй Бо**

**Влияние микроволнового излучения на реакции синтеза  
циклических ацеталей и эфиров**

Специальность 02.00.03-“Органическая химия”

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Уфа-2002**

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и в Научно-исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИРеактив, г. Уфа).

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
Зорин Владимир Викторович  
кандидат химических наук, доцент  
Вершинин Станислав Станиславович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Злотский Семён Соломонович  
кандидат технических наук, с.н.с.  
Курочкин Александр Кириллович

Ведущая организация Башкирский государственный университет

Защита состоится “10 ” декабря 2002 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул.Космонавтов,1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан “ ” ноября 2002г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сыркин А. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Циклические ацетали и эфиры вызывают повышенный интерес исследователей, что связано с широкими возможностями их практического применения в качестве растворителей, пластификаторов, пестицидов, биологически активных веществ, синтетических моющих средств, экстрагентов и т.д. Большую ценность представляют продукты их превращений, такие, как изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-фенил-1,3-бутадиен, циклопентадиен и его гомологи.

Важнейшими методами синтеза циклических ацеталей и эфиров являются реакция Принса и ацетализация диолов карбонильными соединениями. Эти реакции протекают в условиях термического нагрева и имеют ряд существенных недостатков. В большинстве случаев для них характерны высокая продолжительность, относительно невысокий выход основных и значительное количество побочных продуктов, сильное осмоление реакционной смеси и т.п., что затрудняет их широкое использование в препаративных целях. Особенно это относится к малоактивным  $\alpha$ -олефинам, галогенолефинам и другим алкенам, содержащим электроакцепторный заместитель. Аналогичные трудности возникают при взаимодействии диолов с альдегидами и особенно с кетонами.

В настоящее время активно ведется поиск методов интенсификации и повышения эффективности химических реакций, включая различные виды физических воздействий, в том числе микроволновое излучение (МВИ). Во многих случаях это позволяет увеличить скорость и селективность протекания химических реакций, повысить выходы целевых продуктов, уменьшить осмообразование, снизить концентрацию катализатора и др.

В связи с этим проведение исследований, направленных на изучение возможности использования микроволнового излучения для интенсификации реакций, приводящих к циклическим ацеталам и эфирам, является актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Заданием Министерства образования Российской Федерации по тематическому плану НИР УГНТУ (2000-2002гг.); Научно-технической программой "Научные исследования высшей

школы по приоритетным направлениям науки и техники” (подпрограммой “Химия и химические продукты”, приказы Минобразования России от 16.06.2000г., № 1788; 12.09.2000г., № 2617); Федеральной целевой программой “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 2001-2002 годы” (решение Министерства образования Российской Федерации и Российской Академии наук от 24.04.2001г., № 1812/29).

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Изучение влияния микроволнового излучения на электрофильное оксиметилирование олефинов и другие реакции, приводящие к циклическим ацеталам и эфирам, а также возможности использования МВИ для их интенсификации.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

-исследование влияния микроволнового излучения на электрофильное оксиметилирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов, циклических олефинов, аллилгалогенидов и сложных эфиров аллилового спирта;

-исследование влияния микроволнового излучения на реакции ацетализации и нуклеофильного замещения, приводящие к циклическим ацеталам и эфирам.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ.** Впервые систематически исследовано влияние микроволнового излучения на протекание реакций оксиметилирования олефинов различного строения и функционально замещенных алкенов.

Установлено, что микроволновое излучение интенсифицирует электрофильное оксиметилирование  $\alpha$ -олефинов,  $\beta$ -олефинов, циклических олефинов, аллилгалогенидов (аллилхлорида, аллилбромиды) и сложных эфиров аллилового спирта. Наиболее значительно этот эффект проявляется на начальном участке реакции.

Показано, что микроволновое излучение по-разному ускоряет образование 4-алкил-1,3-диоксанов, 3-алкилтетрагидропиранолов-4 и 2-алкилтетрагидрофуранов. На начальных участках реакции селективность образования 3-алкилтетрагидропиранолов-4 и 2-алкилтетрагидрофуранов при МВИ выше, чем 4-алкил-1,3-диоксанов.

Установлено, что эффективность микроволнового способа нагрева по сравнению с термическим при электрофильном оксиметилировании возрастает при переходе от более активных к менее активным  $\alpha$ -олефинам.

Показано, что микроволновое излучение ускоряет реакции ацетализации и нуклеофильного замещения, в которых образуются ацетали и эфиры.

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ.** Экспериментально доказана возможность практического использования МВИ для интенсификации реакций синтеза циклических ацеталей и эфиров. Этот метод интенсификации используется в НИИРеактив (г.Уфа) при получении этих классов соединений.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XIII Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” (г. Тула, 2000 г.), XV Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” (г. Уфа, 2002 г.)

**ПУБЛИКАЦИИ.** По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи, тезисы 3 докладов.

**СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ.** Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 20 рисунков, 12 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и приложения. Список литературы включает 139 наименований.

**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.** Обобщены и проанализированы литературные данные о взаимодействии олефинов с карбонильными соединениями и применении микроволнового излучения в органическом синтезе.

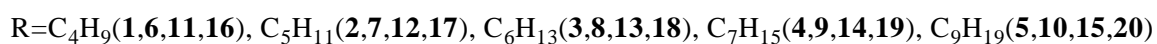
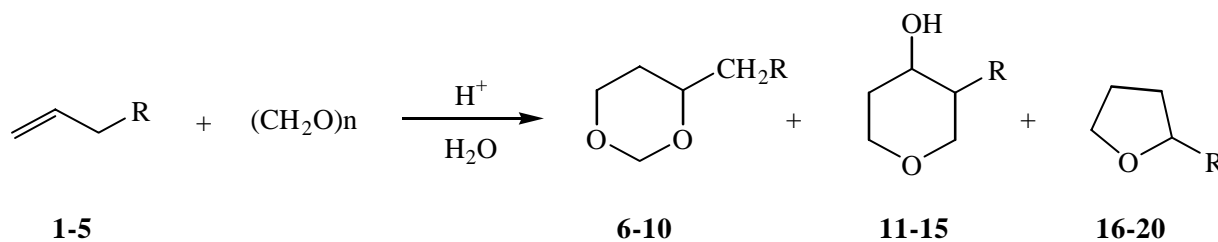
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Изложены методы получения исходных соединений, проведения реакций и анализа, выделения, очистки и идентификации продуктов реакций, также приведены их физико-химические константы и спектральные характеристики.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 1. Влияние микроволнового излучения на оксиметилирование $\alpha$ -олефинов

На первом этапе исследований были изучены доступные, но малоактивные в реакции Принса  $\alpha$ -олефины.

Установлено, что при взаимодействии терминальных олефинов (гептена-1(1), октена-1(2), нонена-1(3), децена-1(4), додецена-1(5)) с 33% масс. водным раствором формальдегида (мольное отношение 1:2.2), в присутствии 50% масс. серной кислоты при температуре кипения реакционной смеси, как при термическом, так и при микроволновом нагреве, основными продуктами являются: 4-алкил-1,3-диоксаны (6-10), 3-алкил-4-гидрокситетрагидропираны (ТГП) (11-15) и в значительно меньших количествах 2-алкилтетрагидрофураны (ТГФ) (16-20) (рис.1-5).



Полученные результаты показывают, что микроволновое излучение оказывает существенное влияние на скорость протекания реакций. Наиболее заметно этот эффект проявляется на начальных участках реакции (рис.1-4).

Так, за 1 ч реакции гептена-1 с формальдегидом при микроволновом нагреве в реакционной смеси концентрация диоксана (6), ТГП (11) и ТГФ (16) соответственно в 4.1; 10 и 15 раз выше, чем при термическом. На более глубоких степенях превращения (рис.1) скорости накопления продуктов (6,11,16) снижаются, при этом эффект микроволнового воздействия существенно падает. Так, за 4 ч при микроволновом нагреве образуется диоксана (6), ТГП (11) и ТГФ (16) всего лишь в 1.5; 2.2 и 3.7 раза больше, чем при теплопередаче.

С октеном-1 через 2 ч реакции при микроволновом нагреве концентрация диоксана (7) в 16.7 раза выше, чем при теплопередаче, а на отрезке в 4 ч это от

ношение составляет всего лишь 2.2. В отличие от диоксана (7) ТГП (12) и ТГФ (17) образовались в следовых количествах при теплопередаче, по сравнению с микроволновым нагревом, а за 4 ч реакции при микроволновом нагреве концентрации ТГП (12) и ТГФ (17) оказались в 3.4 и 8.7 раза выше, чем при теплопередаче (рис.2).

Нонен-1 значительно уступает по реакционной способности гептену-1 и октену-1. Так, при микроволновом нагреве за 4.5 ч одновременно образуется смесь диоксана (8), ТГП (13) и ТГФ (18) в соотношении 1.06 моль/л; 0.9 моль/л и 0.3 моль/л. При термическом нагреве за это же время в заметном количестве образуется только диоксан (8), количество которого в 2.6 раза меньше, чем при микроволновом нагреве, а ТГП (13) и ТГФ (18) образуются в следовых количествах (рис.3).

При взаимодействии децена-1 с формальдегидом, в тех же условиях за 4ч, разница в скоростях образования диоксана (9) при микроволновом и термическом нагреве ещё более значительна (увеличилась в 6 раз).

В случае додецена-1 продукты реакции (диоксан (10), ТГП (15) и ТГФ (20)) удалось обнаружить в небольших количествах (3; 3; 2.5% (мольн.) соответственно) лишь при микроволновом нагреве после 5 ч реакции, в то время как при термическом они не были обнаружены (рис.5).

Анализ полученных результатов (рис.1-5) свидетельствует о том, что микроволновое излучение неравномерно ускоряет образование продуктов на начальном участке. Наибольший эффект характерен для тетрагидрофуранов, несколько ниже для тетрагидропиранолов и ещё менее выражен для диоксанов. Следует отметить, что составы продуктов реакции после её завершения, как при микроволновом, так и при термическом способах нагрева мало отличаются. Можно предположить, что на начальных участках реакции состав реакционной смеси контролируется кинетически.

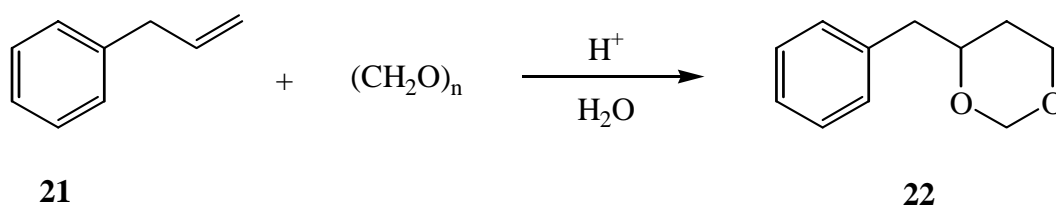
Так, если эффект ускорения образования тетрагидрофуранов в начале реакции при микроволновом нагреве значительно превосходит эффект ускорения об-

разования тетрагидропиранолов и особенно диоксанов, то на глубоких степенях превращения эта разница уменьшается.

Необходимо отметить, что эффект микроволнового нагрева возрастает при переходе от более активных к менее активным  $\alpha$ -олефинам с увеличением их молекулярной массы.

В совокупности полученные результаты показывают, что микроволновое излучение в большей степени ускоряет медленно протекающие процессы.

В аналогичных условиях оксиметилирование аллилбензола (**21**) водным формальдегидом в присутствии 40%-ного (масс.) раствора  $H_2SO_4$  при температуре кипения реакционной смеси протекает с образованием в качестве основного продукта 4-бензил-1,3-диоксана (**22**), как при термическом, так и при микроволновом нагреве.



Конверсия аллилбензола (**21**) 48% (мольн.) при выходе целевого продукта - диоксана (**22**) 45% (мольн.) была достигнута при термическом нагреве за 8 ч, а при микроволновом нагреве всего лишь за 4 ч.

Скорость накопления продукта (**22**) за 1 ч реакции при микроволновом нагреве в 1.9 раза выше, чем при термическом нагреве (рис.6).

Более эффективное протекание реакции электрофильного оксиметилирования  $\alpha$ -олефинов, в условиях микроволнового нагрева, может быть вызвано различными факторами. Микроволновое излучение обладает мощной проникающей способностью, в результате чего нагрев реакционной смеси происходит одновременно, равномерно и быстро по всему объему. Однако наблюдаемые эффекты вряд ли могут быть объяснены инерционностью теплопередачи по сравнению с МВИ.

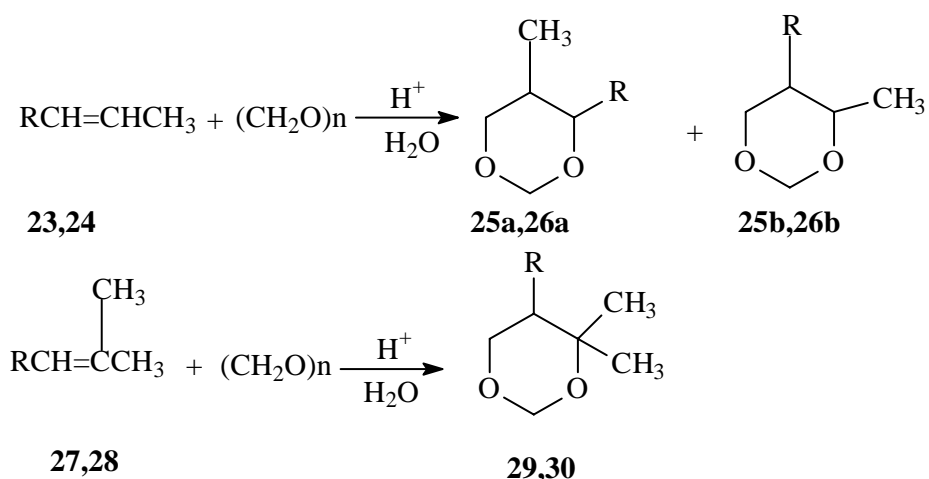
В литературе обсуждается эффект микроволнового воздействия с точки зрения возможности быстрого увеличения средней кинетической энергии молекул, что позволяет снизить активационный барьер реакции.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об интенсификации реакции оксиметилирования терминальных олефинов в условиях микроволнового нагрева и специфическом воздействии его, способствующем вовлечению малоактивных соединений в реакции в открытой системе. Помимо этого, во всех случаях отмечалось снижение осмоления реакционной смеси в условиях микроволнового нагрева по сравнению с термическим нагревом.

## 2. Влияние микроволнового излучения на оксиметилирование $\beta$ -олефинов

Известно, что  $\beta$ -ди- и тризамещенные при двойной связи олефины лучше, чем  $\alpha$ -олефины, вступают в реакцию электрофильного оксиметилирования при термическом нагреве. Однако представляло интерес изучить влияние микроволнового нагрева на протекание этой реакции.

Для этого было изучено влияние микроволнового излучения на протекание реакции оксиметилирования октена-2 (**23**), нонена-2 (**24**), 2-метилгексена-2 (**27**) и 2-метилгептена-2 (**28**) формальдегидом в присутствии серной кислоты, при температуре кипения реакционной смеси. Реакции оксиметилирования октена-2 (**23**) и нонена-2 (**24**) проводили в присутствии 50% (масс.) серной кислоты, а реакции оксиметилирования более активных: 2-метилгексена-2 (**27**) и 2-метилгептена-2 (**28**) в присутствии 1.5% (масс.) серной кислоты (рис.7-10).



Основными продуктами реакции присоединения формальдегида к  $\beta$ -олефинам (**23**, **24**, **27**, **28**) являются соответственно диоксаны (**25a,b**; **26a,b**; **29**; **30**) как при микроволновом, так и при термическом нагреве. Кроме того, в реакционной смеси

присутствуют побочные соединения, выход которых, по данным ГЖХ, не превышает 5-7% массовых.

Установлено, что микроволновое излучение во всех случаях ускоряет реакции оксиметилирования  $\beta$ -олефинов.

Эффект ускорения реакции оксиметилирования  $\beta$ -олефинов при микроволновом нагреве ярко проявляется на начальных участках реакции. Так, при взаимодействии формальдегида с октенем-2 (**23**), ноненом-2 (**24**), 2-метилгексенем-2 (**27**) и 2-метилгептеном-2 (**28**) в течение 30 мин концентрации диоксанов (**25a,b**; **26a,b**; **29**, **30**) в соответствующих реакционных смесях были в 4.7; 7.8; 6.6 и 5 раз выше, чем при термическом нагреве (рис.7-10).

По мере протекания реакции эффект микроволнового нагрева снижается.

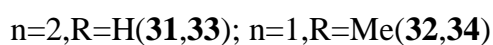
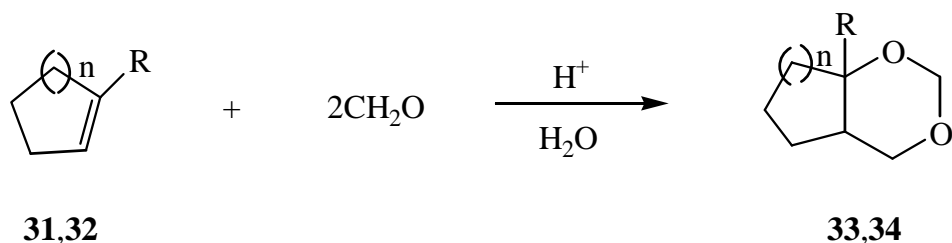
Так за 2.5 ч реакции формальдегида с октенем-2 (**23**), а также с ноненом-2 (**24**) при микроволновом нагреве концентрация диоксанов (**25a,b**) всего лишь в 2.4 раза, а диоксанов (**26a,b**) в 1.8 раза выше, чем при теплопередаче. При оксиметилировании водным формальдегидом 2-метилгексена-2 (**27**) и 2-метилгептена-2 (**28**) в течение 3 ч концентрации диоксанов (**29**) и (**30**) при микроволновом нагреве всего лишь в 1.3 и 1.5 раза выше соответственно, чем при теплопередаче.

Таким образом, из анализа результатов оксиметилирования  $\beta$ -олефинов и сопоставления их с результатами оксиметилирования  $\alpha$ -олефинов вытекает, что микроволновое излучение в большей степени ускоряет реакции менее активных олефинов. Кроме этого, во всех случаях отмечается снижение смолообразования в реакционных смесях при микроволновом нагреве по сравнению с термическим.

### **3. Влияние микроволнового излучения на оксиметилирование циклических олефинов**

Циклические олефины ранее широко вовлекались в реакцию Принса, поэтому для более полного представления о влиянии микроволнового излучения на оксиметилирование алкенов различного строения, были исследованы реакции формальдегида с циклогексеном и 1-метилциклопентеном.

Установлено, что при взаимодействии циклогексена (**31**) или 1-метилциклопентена (**32**) с водным формальдегидом в двухфазной системе и сернокислотном катализе при температуре кипения реакционной смеси, как при микроволновом, так и при термическом нагреве, образуется 4,5-тетраметилен – 1,3- диоксан (**33**) или 4-метил-4,5-триметилен –1,3-диоксан (**34**).



Концентрация серной кислоты в реакционной смеси для циклогексена составила 45% масс., а для более активного 1-метилциклопентена – 0.007% масс., поскольку при более высокой концентрации в этом случае отмечалось сильное осмоление и проследить за эффектом микроволнового излучения не представлялось возможным.

Анализ продуктов реакции на начальных участках показывает, что за 30 мин взаимодействия циклогексена и за 1 ч взаимодействия 1-метилциклопентена с формальдегидом при микроволновом нагреве концентрация диоксанов (**33**) и (**34**) в реакционной смеси соответственно в 5.2 раза и 2.7 раза выше, чем при теплопередаче (рис.11,12).

При оксиметилировании циклогексена и 1-метилциклопентена в течение 4 ч при термическом нагреве конверсия исходных циклоолефинов достигла 85 и 65% (мольн.), а выход диоксанов (**33**) и (**34**) – 60 и 43% (мольн.) соответственно. При использовании МВИ конверсия циклогексена 75% (мольн.) была достигнута за 35 мин и выход диоксана (**33**) составил 55% (мольн.). В случае 1-метилциклопентена в изученных условиях (в присутствии 0.007% масс. серной кислоты) степень превращения достигла 56% (мольн.) при выходе диоксана (**34**) 45% (мольн.) уже за 2.5 ч.

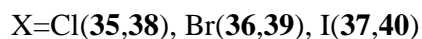
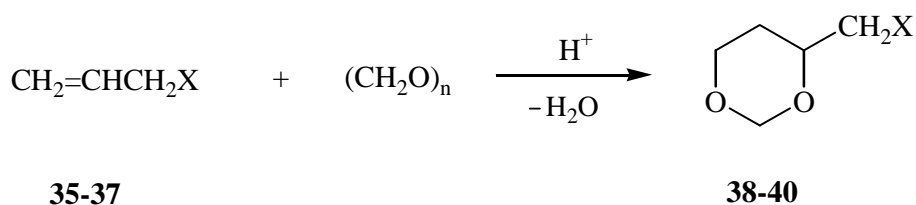
Таким образом, реакции электрофильного оксиметилирования циклических олефинов в поле СВЧ также протекают значительно быстрее, чем при термическом нагреве.

#### 4. Влияние микроволнового нагрева на оксиметилирование аллилгалогенидов

В продолжение исследований влияния микроволнового излучения на реакции оксиметилирования различных по строению олефинов было изучено взаимодействие аллилгалогенидов с формальдегидом в поле СВЧ.

Протекание реакции Принса с аллилгалогенидами в двухфазной системе сопровождается рядом побочных реакций и сильным осмолением реакционной смеси, поэтому её проводят в органических растворителях.

Установлено, что взаимодействие аллилгалогенидов (**35-37**) с формальдегидом в дихлорэтане (аллилиодид – в хлороформе) в присутствии серной кислоты при температуре кипения реакционной смеси приводит к образованию в качестве основных продуктов: 4-хлорметил-1,3-диоксана (**38**), 4-бромметил-1,3-диоксана (**39**) и 4-йодметил-1,3-диоксана (**40**), как при микроволновом, так и при термическом нагреве (рис.13-15).



При изучении кинетики накопления 4-галогидметил-1,3-диоксанов в изученных условиях при термическом нагреве аллилгалогениды располагаются в следующий ряд активности: аллилиодид > аллилбромид > аллилхлорид. Падение активности в этом ряду связано с возрастанием отрицательного индукционного эффекта галогена. Поэтому, как известно, по сравнению с пропиленом и другими алкил- и арилзамещенными этиленами оксиметилирование галогидзамещенных олефинов протекает в более жестких условиях.

Исследование влияния микроволнового излучения на реакцию электрофильного оксиметилирования аллилгалогенидов (**35-37**) формальдегидом в дихлорэтаноле (в хлороформе в случае аллилиодида) в присутствии серной кислоты и сопоставление результатов с данными, полученными при термическом нагреве, показывают, что микроволновое излучение значительно ускоряет реакцию присоединения формальдегида к аллилгалогенидам.

Так, за 30 мин оксиметилирования аллилхлорида при микроволновом нагреве концентрация диоксана (**38**) в 9.1 раза выше, чем при теплопередаче. В течение 45 мин конверсия аллилхлорида при микроволновом нагреве достигла 72% (мольн.), а выход диоксана (**38**) — 54% (мольн.), что в 4.3 раза выше, чем при теплопередаче. В случае аллилбромидов эффект микроволнового воздействия проявляется более заметно. Так, при осуществлении реакции с формальдегидом в течение 15 мин концентрация образующегося диоксана (**39**) в 62 раза выше, чем при теплопередаче. За 30 мин реакции при микроволновом нагреве конверсия аллилбромидов (**36**) составила 80% (мольн.), а выход диоксана (**39**) 56% (мольн.), такая степень превращения аллилбромидов (**36**) и выход диоксана (**39**) при теплопередаче достигается в 35-40 раз медленнее.

Необходимо отметить, что микроволновое излучение по-другому оказывает влияние на скорость протекания реакции оксиметилирования с аллилиодидами.

Так, при термическом нагреве в течение 60 мин конверсия аллилиодида составила 68% (мольн.) и выход диоксана (**40**) — 56% (мольн.), а при микроволновом нагреве уже за 45 мин конверсия аллилиодида достигла 85% (мольн.) и выход диоксана (**40**) составил всего лишь 21% (мольн.). При этом наблюдается существенное осмоление реакционной смеси. Очевидно, в данном случае при микроволновом нагреве существенно ускоряются побочные превращения аллилиодида, что снижает селективность реакции и выход целевого диоксана (**40**) по сравнению с реакцией, осуществляемой при термическом нагреве.

Таким образом, микроволновое излучение существенно ускоряет реакции оксиметилирования аллилхлорида и аллилбромидов по сравнению с термическим нагревом, в то время как в случае с аллилиодидами отмечается снижение селективности протекания реакции.



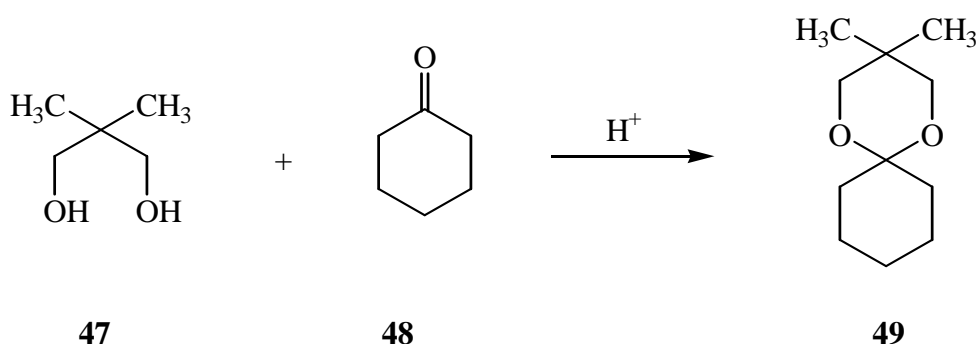
Полученные результаты показывают, что микроволновое излучение интенсифицирует реакции электрофильного оксиметилирования сложных эфиров аллилового спирта.

## 6. Влияние микроволнового излучения на другие реакции синтеза циклических ацеталей и эфиров

Ацетализация 1,2-; 1,3- и 1,4-диолов карбонильными соединениями в присутствии кислотных катализаторов при азеотропном отделении воды или в присутствии водоотнимающих средств является общепринятым способом получения пяти-, шести - и семичленных ацеталей.

Для расширения представления о влиянии микроволнового излучения на протекание других реакций, приводящих к циклическим ацеталам и эфирам, были изучены реакции ацетализации неопентилгликоля (**47**) с циклогексаноном (**48**) и этиленгликоля (**51**) с бензальдегидом (**50**), катализируемые кислотами, а также взаимодействие пирокатехина с 1,2-дибромэтаном, катализируемое  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Было установлено, что при взаимодействии неопентилгликоля (**47**) с циклогексаноном (**48**) в присутствии 0.4% масс. соляной кислоты в пентане при температуре кипения реакционной смеси как при микроволновом, так и при термическом нагреве образуется 2,2-пентометилен-5,5-диметил-1,3-диоксан (**49**).



Даже при термическом нагреве реакция ацеталирования неопентилгликоля с циклогексаноном идёт достаточно гладко. В течение 30 мин образуется 2,2-пентометилен-5,5-диметил-1,3-диоксан (**49**) с выходом 90% (мольн.), а при микроволновом излучении реакция протекает уже за 10 мин с выходом кетала (**49**) 90% (мольн.). Таким образом, скорость образования продукта в 1.8 раза выше при микроволновом, чем при термическом нагреве.



В тех же условиях при микроволновом нагреве реакция заканчивается за 1.5 ч с выходом целевого продукта 50% (мольн.). Таким образом, скорость образования продукта (55) при МВИ в 2.6 раза выше, чем при теплопередаче.

Полученные результаты доказывают, что наряду с реакцией Принса МВИ ускоряет и другие реакции, приводящие к циклическим ацеталам и эфирам, в частности, реакции ацетализации и нуклеофильного замещения, и может быть использовано для их интенсификации.

## ВЫВОДЫ

1. Микроволновое излучение ускоряет реакции кислотно-катализируемого оксиметилирования терминальных олефинов водным формальдегидом в двухфазной системе. Наиболее значительно этот эффект проявляется на начальном участке реакции.

2. Микроволновое излучение по-разному ускоряет образование 4-алкил-1,3-диоксанов, 3-алкилтетрагидропиранолов-4 и 2-алкилтетрагидрофуранов. На начальных участках реакции селективность образования 3-алкилтетрагидропиранолов-4 и 2-алкилтетрагидрофуранов при МВИ выше, чем 4-алкил-1,3-диоксанов. Соотношение конечных концентраций продуктов реакции не зависит от способа нагрева.

3. Эффективность микроволнового способа нагрева по сравнению с термическим при электрофильном оксиметилировании возрастает при переходе от более активных  $\alpha$ -олефинов к менее активным (с ростом длины углеводородной цепи).

4. Микроволновое излучение ускоряет реакции кислотно-катализируемого оксиметилирования  $\beta$ -олефинов, а также циклоолефинов водным формальдегидом в двухфазной системе при температуре кипения реакционной смеси.

5. Установлено, что при взаимодействии аллилхлорида и аллилбромидов с формальдегидом в хлороформе или дихлорэтаноле при МВИ образование 4-хлорметил-1,3-диоксана и 4-бромметил-1,3-диоксана протекает быстрее в 9 и 37 раз соответственно, чем при теплопередаче. В реакции с йодистым аллилом обна-

ружен обратный эффект, связанный с ускорением при МВИ побочных реакций и снижением селективности образования целевого 4-йодметил-1,3-диоксана.

6. Найдено, что при взаимодействии аллилацилатов с формальдегидом, катализируемом серной кислотой в дихлорэтано, как при МВИ, так и при теплопередаче одновременно образуются 4-ацилоксиметил-1,3-диоксаны и 3-ацилокситетрагидрофураны. Образование продуктов при МВИ протекает в 4-6 раз быстрее, чем при теплопередаче.

7. Установлено, что МВИ ускоряет кислотно-катализируемые реакции ацетализации неопентилгликоля циклогексаном и этиленгликоля бензальдегидом в 1.8-1.9 раза, а образование 5,6-бензо-1,4-диоксана при взаимодействии пирокатехина и 1,2-дибромэтана в присутствии карбоната натрия - в 2.6 раза по сравнению с теплопередачей.

8. Микроволновое излучение ускоряет реакции, приводящие к циклическим ацеталам и эфирам, и может быть использовано для их интенсификации.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Сюй Бо, Фасхутдинов Р.Р., Вершинин С.С. и др. Использование продуктов реакции Принса в органическом синтезе// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XIII Междунар. науч.- техн. конф. - Тула, 2000.-С.28.
2. Сюй Бо, Вершинин С.С., Зорин В.В. и др. Влияние микроволнового нагрева на оксиметилирование гептена-1 и нонена-1// Баш.хим.ж.-2002.-Т.9.- №3.-С.45-47.
3. Сюй Бо, Вершинин С.С., Зорин В.В. и др. Влияние микроволнового излучения на электрофильное оксиметилирование терминальных олефинов// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XV Междунар. науч.- техн. конф. - Уфа, 2002. - С.46-47.
4. Сюй Бо, Вершинин С.С., Зорин В.В. и др. Оксиметилирование циклогексена и 1-метилциклопентена в условиях микроволнового нагрева// Баш.хим.ж.-2002.-Т.9. - №3. - С.43-44.
5. Сюй Бо, Зорин В.В., Вершинин С.С. и др. Оксиметилирование циклогексена в условиях микроволнового нагрева// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XV Междунар. науч.- техн. конф. - Уфа, 2002.-С.45.