

На правах рукописи

ГАФАРОВА ЮЛИЯ ТИМУРОВНА

**РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОФАЗНОГО ПИРОЛИЗА**

02.00.03 - Органическая химия

Автореферат

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2001

Работа выполнена в Научно–исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИРЕАКТИВ)

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор С.С. ЗЛОТСКИЙ.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
О.С. ВОСТРИКОВА.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
И.А. МЕЛЬНИЦКИЙ.

доктор химических наук,
доцент Л.З. РОЛЬНИК.

Ведущая организация: Научно – исследовательский
технологический институт гербицидов
и регуляторов роста растений

Защита диссертации состоится 21 декабря 2001 года в 10.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском Государственном Нефтяном Техническом Университете по адресу: 450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского Государственного Нефтяного Технического Университета

Автореферат разослан 13 ноября 2001 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор

А.М. СЫРКИН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Широкое распространение циклоацетального фрагмента в природных соединениях, систематическое применение ацетальной защиты в химии углеводов и стероидов, а также высокая и многогранная физиологическая активность некоторых 1,3-диоксацикланов делают исследование их реакционной способности весьма актуальным. Особое значение приобретает анализ условий, закономерностей и особенностей расщепления связи С-О. Как правило, эта стадия является ключевой в важнейших трансформациях циклических ацеталей.

Различные металлоорганические реагенты используются в химии циклических ацеталей. Особенный интерес представляет изучение реакции ацеталей с алюминийорганическими соединениями (АОС). Известно, что АОС являются эффективными, специфическими и высокоселективными восстановителями, в частности, восстанавливают ацетали и кетали этиленгликоля до соответствующих моноэфиров. В настоящее время моноэфиры гликолей находят широкое применение в парфюмерной и лакокрасочной промышленности, а также в синтезе важных биологически активных соединений, сахаров, антибиотиков.

В связи с этим изучение реакции расщепления циклических ацеталей различными АОС, оценка влияния катализаторов на направление реакции, разработка методов синтеза оксиэфиров различного строения является актуальной задачей. Также важно определить направление расщепления циклических ацеталей в условиях высокотемпературного газофазного пиролиза.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательской работы НИИ «Малотоннажных химических продуктов и реактивов» НТП Минобразования РФ ПТ. 477 «Теоретические основы методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов» (приказ Минобразования РФ от 31.12.98 №3293, распоряжение Минобразования РФ от 14.01.99 №12-30), НТП Минобразования РФ ТП. 003.3. «Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов на 2000 г.» и в соответствии с Федеральной целевой программой «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2001 гг.» (постановление Правительства РФ от 09.09.96 № 1062).

Цель работы.

- Разработка эффективных катализаторов и активирующих добавок, позволяющих проводить селективное расщепление циклических ацеталей алюминийорганическими соединениями в мягких условиях.
- Систематическое изучение реакций алкилалюминийхлоридов с циклическими ацеталами, подбор условий проведения реакции.
- Исследование расщепления ацеталей в условиях высокотемпературного газофазного пиролиза.

Научная новизна. Впервые показана возможность восстановительного алкилирования циклических ацеталей триизобутилалюминием в присутствии каталитических количеств $ZrCl_4$, $Ni(acac)_2$.

Обнаружено и систематически изучено активирующее влияние хлористого метилена на расщепление циклических ацеталей алюминийтриалкилами. В реакции ацеталей с триизобутилалюминием (ТИБА) использование хлористого метилена в качестве растворителя позволяет получить с высокими выходами наряду с продуктами восстановительного расщепления и продукты восстановительного алкилирования.

Впервые осуществлено и изучено взаимодействие циклических ацеталей и кеталей с диэтилалюминийхлоридом и этилалюминийдихлоридом.

Впервые показана возможность синтеза симметричных диэфиров гликолей взаимодействием диэтилалюминийхлорида с циклическими ацеталами.

Изучено расщепление этиленацеталей в условиях высокотемпературного газофазного пиролиза, приводящее к образованию соответствующих карбонильных продуктов.

Практическая ценность работы. В результате проведенных исследований разработаны препаративные методы синтеза простых моно- и диэфиров гликолей на основе доступных реагентов, перспективные для использования в НИИ РЕАКТИВ.

Найдены эффективные металлокомплексные катализаторы и активирующие добавки, позволяющие проводить расщепление циклических ацеталей АОС в мягких условиях с высокими выходами.

Апробация работы. Результаты исследования доложены на X Всероссийской конференции по химическим реагентам и процессам малотоннажной химии (Уфа-Москва, 1997), Всероссийской научно-практической конференции (Бирск, 1998), IV Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Москва, 1999), XXIII Argentinean congress of chemistry (Corrientes-Argentina, 2000), XIV Всероссийской конференции по химическим реактивам, реагентам и процессам малотоннажной химии (Уфа, 2001).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи и 9 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 108 страницах машинописного текста, содержит 5 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 90 наименований.

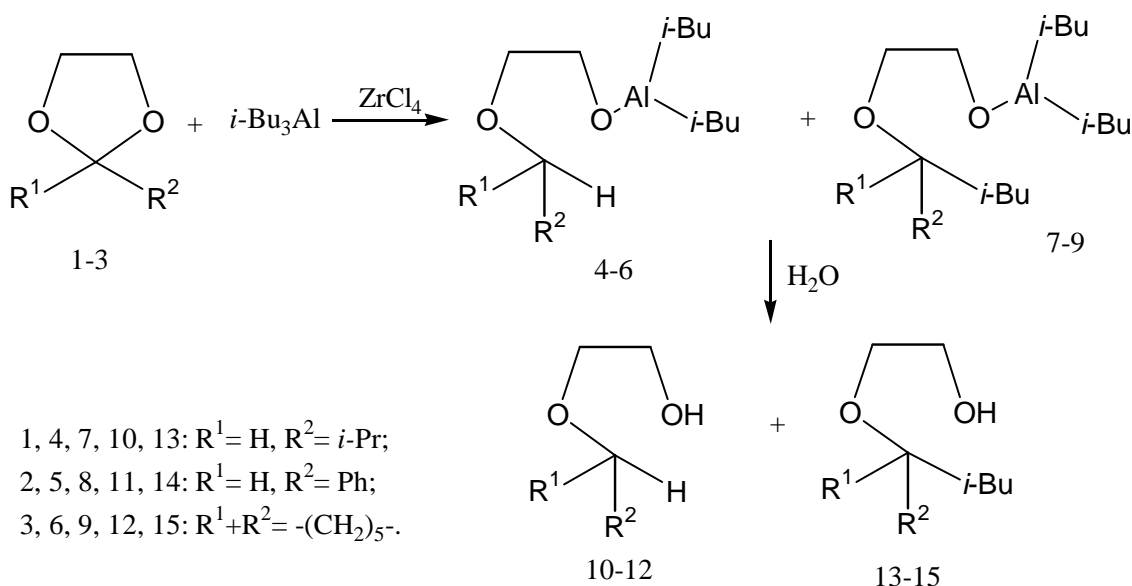
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Катализируемое комплексами переходных металлов расщепление этиленацеталей алюминийорганическими соединениями.

Известно, что соединения ряда переходных металлов, особенно циркония, способны катализировать многие реакции с участием АОС, что позволяет осуществлять их в более мягких условиях, с лучшими выходами целевых продуктов. Однако какие-либо сведения о возможности использования низковалентных комплексов циркония и никеля для каталитических реакций циклических ацеталей с АОС к моменту начала наших исследований отсутствовали.

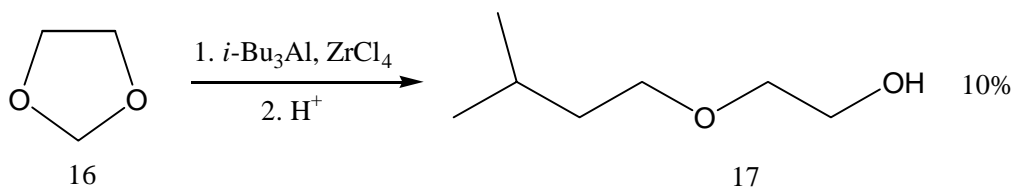
В связи с этим нами было предпринято подробное изучение взаимодействия АОС с этиленацеталами в присутствии различных каталитических добавок. Как оказалось, подобно многим реакциям алюминийорганических соединений, восстановительное расщепление этиленацеталей ТИБА, триэтилалюминием (ТЭА) и диизобутилалюминий-гидридом (ДИБАГ) катализируется $ZrCl_4$.

Мы нашли, что в присутствии каталитических количеств $ZrCl_4$ (5% мольн.) ТИБА уже при комнатной температуре за 40 минут в углеводородных растворителях (гексане, бензоле) реагирует с 2-моно- и 2,2-дизамещенными 1,3-диоксоланами **1-3** с образованием смеси аллюминатов – продуктов восстановительного расщепления **4-6** и восстановительного алкилирования **7-9**, дающих после гидролиза оксифиры **10-15**, суммарный выход которых составляет не менее 70%. Оптимальным является использование двойного избытка ТИБА по отношению к циклическому ацеталу, при эквимольном соотношении выход продуктов реакции снижается, а увеличение избытка АОС до четырехкратного не приводит к росту выхода продуктов реакции. Эфирные растворители полностью подавляют данный процесс.



В присутствии $ZrCl_4$ наряду с восстановительным расщеплением диоксоланов **1-3** ТИБА происходит их восстановительное алкилирование с образованием после гидролиза реакционной массы оксиэфиров **13-15** - реакция, в отсутствие катализатора характерная лишь для *n*-алкилаланов, в частности, для ТЭА. Соотношение продуктов (**10-12**) : (**13-15**) непостоянно и зависит от структуры заместителей (табл. 1). Так, наличие объемных заместителей (Ph, *i*-Pr, циклогексил) при атоме C^2 диоксоланов (**1-3**) препятствует их восстановительному алкилированию.

В отличие от циклических ацеталей, содержащих заместители при C^2 атоме гетероцикла, 1,3-диоксолан **16**, не имеющий таковых, не реагирует с ТИБА даже при кипячении в толуоле. В присутствии же каталитических количеств $ZrCl_4$ реакция ТИБА с соединением **16** проходит уже при комнатной температуре с образованием единственного продукта восстановительного алкилирования **17** выход, которого не превышает 10%.



Региоселективность расщепления циклических ацеталей ТИБА в присутствии $ZrCl_4$ изучена на примере 2-фенил-4-метил-1,3-диоксана (**18**), находящегося в *цис-E,E*-конформации, который, как известно, расщепляется ДИБАГ или ТЭА строго селективно по C^2-O^1 связи. Как выяснилось, в присутствии $ZrCl_4$ ацеталь **18** расщепляется ТИБА при комнатной температуре аналогичным образом, давая после гидролиза реакционной массы продукт восстановительного расщепления - 3-бензилоксибутанол-1 (**19**) и продукт восстановительного алкилирования 3-(3-метил-1-фенилбутокс)бутанол-1 (**20**). Образование продуктов расщепления по связи C^2-O^3 не обнаружено. Следует отметить, что по сравнению с пятичленным гетероциклом **2**, диоксан **18**, содержащий аналогичный заместитель при C^2 атоме, дает большее количество продукта алкилирования (табл. 1).

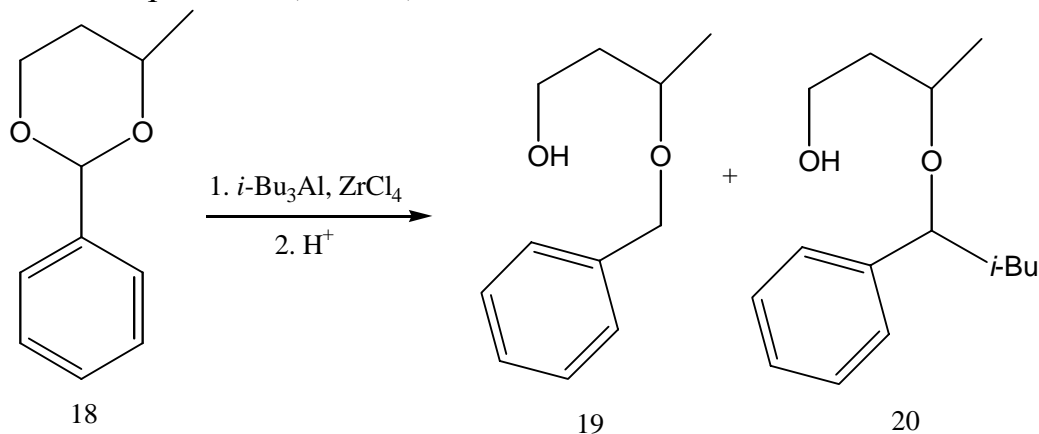


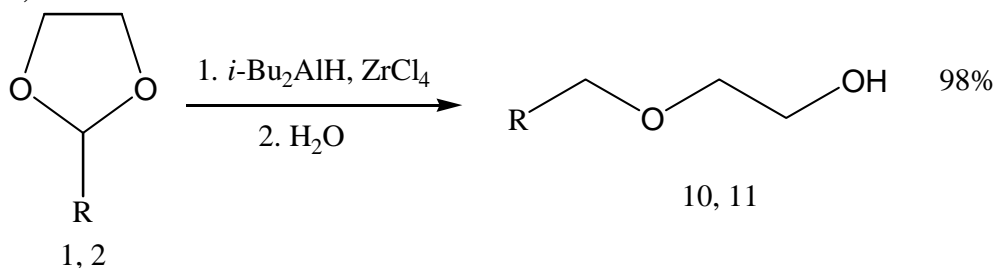
Таблица 1.

Взаимодействие циклических ацеталей различного строения с ТИБА, катализируемое $ZrCl_4$

Условия опытов: 1 час, 25°C, $ZrCl_4$ (5% мольн.), растворитель - гексан

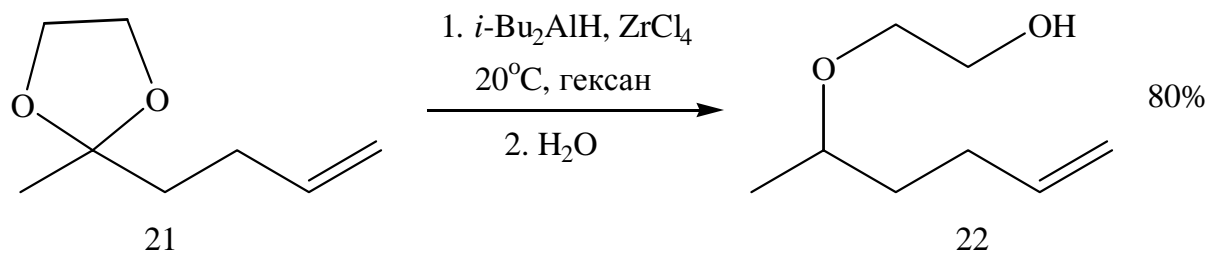
Циклический ацеталь	Соотношение ацеталь : ТИБА	Продукты (соотношение)	Суммарный выход продуктов реакции, %
	1 : 2	10, 13 (3:1)	76
	1 : 2	11, 14 (4:1)	68
	1 : 4	13, 14 (1:1)	20
	1 : 2	12, 15 (5:1)	60
	1 : 2	17	10
	1 : 2	19, 20 (1:1)	56

Хотя ДИБАГ легко расщепляет циклические ацетали при 60-70°C, присутствие каталитических количеств $ZrCl_4$ позволило снизить температуру расщепления ацеталей **1**, **2** ДИБАГ с 60-70°C до 20-25°C и повысить выход оксиэфиров **10**, **11** с 80% до количественного (табл. 2). ДИБАГ взаимодействует с циклическими ацеталами **1** и **2** в присутствии $ZrCl_4$ при комнатной температуре и эквимолярном соотношении реагентов, образуя после гидролиза реакционной массы продукты восстановительного расщепления **10** и **11** с выходами, близкими к количественным.

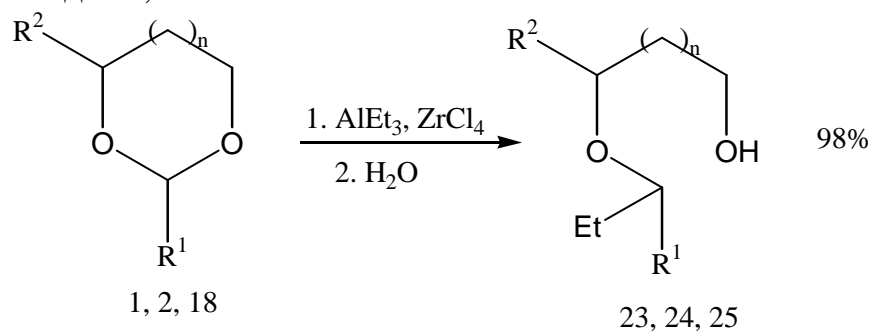


1, 10: R= *i*-Pr;
2, 11: R= Ph.

Так, в присутствии 5% мольных $ZrCl_4$ проходит селективное восстановительное расщепление диоксоланового цикла 2-(3-бутенил)-2-метил-1,3-диоксолана (**21**) ДИБАГ при комнатной температуре и, в отличие от ранее описанной термической реакции, терминальная двойная связь не затрагивается.

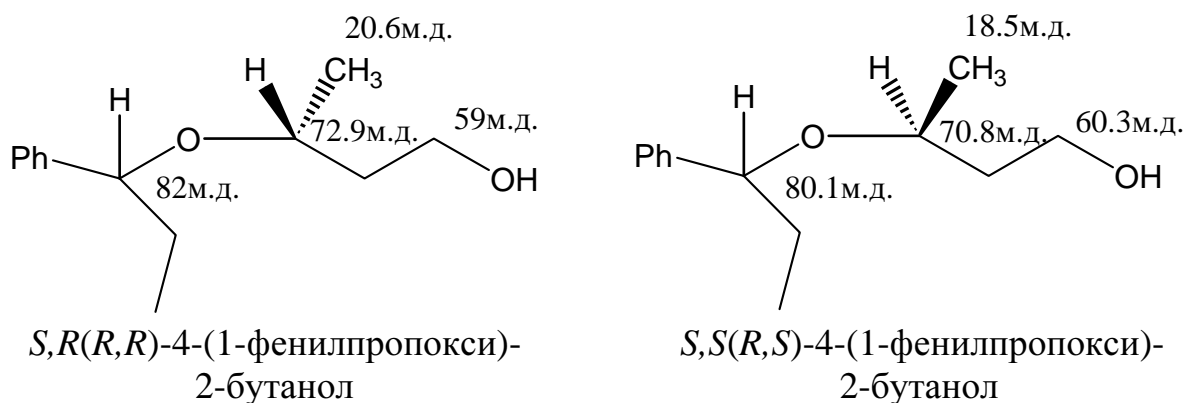


Известно, что в реакции восстановительного алкилирования диоксоланового цикла реактивами Гриньяра объем алкильных групп в последних, как правило, не отражается на ходе реакции. Нами установлено, что в отличие от магнийорганических соединений, активность алюминийорганических реагентов в реакциях с циклическими ацетальми резко снижается с увеличением объема их углеводородных радикалов. Так, ТЭА оказался более реакционноспособным, чем ТИБА, и при взаимодействии с ацетальми **1**, **2**, **18** в эквимольном соотношении в присутствии ZrCl_4 при комнатной температуре образует продукты восстановительного алкилирования **23**, **24**, **25** с выходами, близкими к количественным.



- 1, 23: $n=0$, $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{H}$;
 2, 24: $n=0$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$;
 18, 25: $n=1$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$.

Анализ ЯМР ^{13}C спектра оксифира **25**, имеющего два хиральных центра, показал, что он образуется в виде эквимольной смеси двух пар диастереомеров $S,R(R,R)$ и $S,S(R,S)$.



Содержащий объемный C_8 -радикал 1-*n*-октилдиизобутилалюминий даже в каталитических условиях оказался малореакционноспособным. Так, при

катализированном $ZrCl_4$ взаимодействии диизобутилалюминийоктила с 2-фенил-1,3-диоксоланом с выходом не более 10% за 10 часов образуется единственный оксиэфир **14** – продукт восстановительного алкилирования с участием *изо*-бутильной группы, в то время, как реакция с участием C_8 -радикала не проходит.

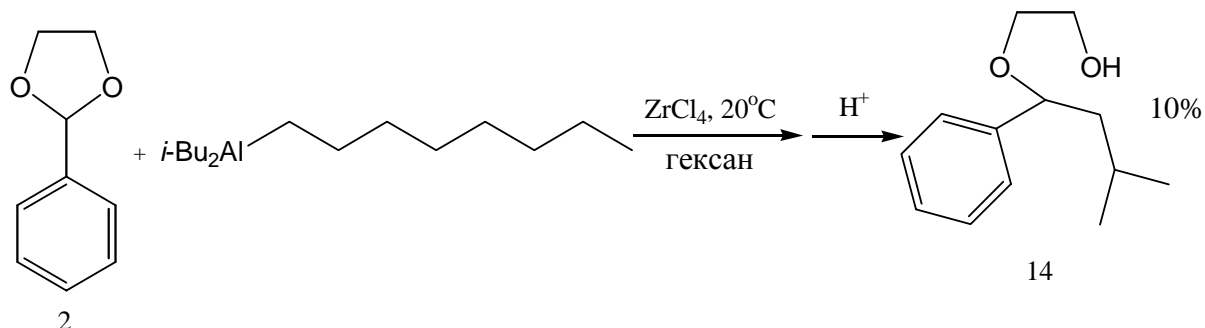
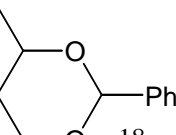


Таблица 2.

Влияние природы алюминийорганических реагентов на их относительную активность в реакциях с циклическими ацеталами.

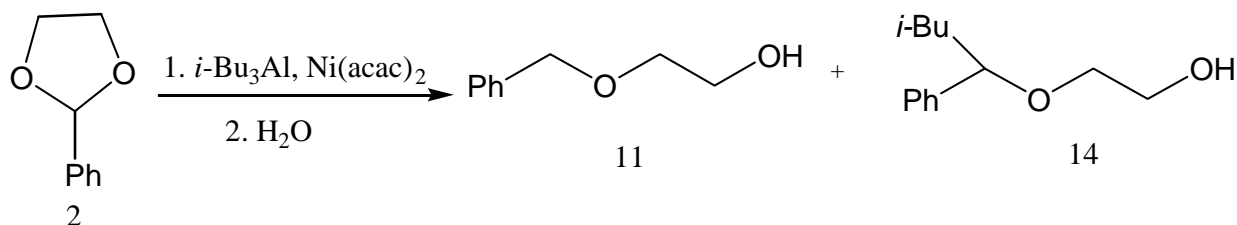
Условия опытов: 1 час, 25°C, $ZrCl_4$ (5% мольн.), растворитель - гексан

Циклический ацеталь	АОС	Соотношение ацеталь : АОС	Продукты (соотношение)	Выход, %
 1	ТИБА	1: 2	10, 13 (3:1)	76
	ДИБАГ	1: 1	10	98
	ТЭА	1: 1	23	98
 2	ТИБА	1: 2	11, 14 (4:1)	68
	ДИБАГ	1: 1	11	98
	ТЭА	1: 1	24	98
	$i\text{-Bu}_2\text{Al}\cdot\text{Oct}$	1: 2	14	10
 18	ТИБА	1: 2	19, 20 (1:1)	56
	ТЭА	1: 1	25	98

Из таблицы 2 видно, что наиболее реакционноспособными АОС в реакциях с 1,3-диоксоланами являются ДИБАГ и ТЭА. Замена в реакции восстановительного алкилирования с 1,3-диоксоланами **1, 2, 18** ТИБА на ТЭА приводит к повышению выхода до количественного.

С целью расширения ассортимента солей и комплексов металлов, способных катализировать расщепление и алкилирование ацеталей с помощью АОС, мы испытали влияние на указанные превращения следующих соединений: $ZrOCl_2\cdot 6H_2O$, $Zr(acac)_4$, Cp_2ZrCl_2 , $TiCl_4$, $Ni(acac)_2$, $NiCl_2(PPh_3)_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Co(acac)_2$, $Fe(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ и $AlCl_3$. Испытанные соединения циркония, за исключением $ZrCl_4$, не проявили каталитической активности. В присутствии $TiCl_4$ наблюдается сильный разогрев реакционной массы и ее осмоление. Использование $AlCl_3$ приводит к образованию многокомпонентной

смеси продуктов. Среди прочих переходных металлов достаточно высокую каталитическую активность проявил ацетилацетонат никеля. В его присутствии ТИБА взаимодействует с диоксоланом **2** при комнатной температуре, суммарный выход продуктов восстановительного расщепления **11** и восстановительного алкилирования **14** составляет 60% при соотношении 4:1 соответственно.



2. Влияние хлоруглеводородных растворителей на взаимодействие алюминийорганических соединений с циклическими ацеталами

Несмотря на возможность протекания неконтролируемых радикальных реакций при взаимодействии алюминийорганических соединений с полигалоидальканами, такие растворители, как хлороформ, хлористый метилен и дихлорэтан находят применение в алюминийорганическом синтезе, особенно при проведении низкотемпературных реакций с карбонильными субстратами. В отдельных случаях замена углеводородных растворителей на хлорсодержащие приводит не только к увеличению выхода продуктов реакции, но и к повышению или изменению региоселективности процесса. Подобный эффект авторы, как правило, объясняют тем, что хлоруглеводороды, образуя комплексы с АОС, способствуют переходу последних из димерной формы в более активную мономерную. Исходя из этого предположения, для ТИБА, существующего, в отличие от таких АОС димерной структуры, как триметилалюминий, ТЭА, ДИБАГ, преимущественно в мономерной форме, не следовало ожидать каких-либо существенных изменений в ходе реакции.

Нами, однако, обнаружено значительное активирующее влияние хлористого метилена на взаимодействие циклических ацеталей, не только с ТЭА, но и ТИБА.

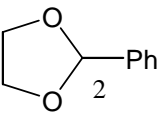
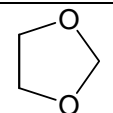
Известно, что в углеводородных растворителях ТИБА в отсутствие катализаторов реагирует с циклическими ацеталами при температуре не ниже 100-110°C. Оказалось, что в среде хлористого метилена ТИБА взаимодействует с ацеталами **2**, **16**, **18** при комнатной температуре, образуя с высокими выходами смесь продуктов восстановления **11**, **26**, **19** и восстановительного алкилирования **14**, **17**, **20** (табл. 3). В диоксане **18** ТИБА расщепляет более пространственно доступную O¹-C² связь с образованием продуктов **19** и **20**.

Наличие двух хиральных центров в соединении **20** является причиной существования двух пар диастереомеров - *S,R(R,R)*-3-(3-метил-1-фенилбутокс)бутанола-1 и *S,S(R,S)*-3-(3-метил-1-фенилбутокс)бутанола-1 в соотношении ~2:1 согласно данным ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

отличие от каталитического варианта данной реакции (стр. 9) оксиэфир **25** образуется в виде смеси диастереомеров *S,R(R,R)*-4-(1-фенилпропокси)-2-бутанола и *S,S(R,S)*-4-(1-фенилпропокси)-2-бутанола в соотношении ~2:1. Таким образом, природа используемой активирующей добавки оказывает влияние на стереоселективность процесса расщепления циклических ацеталей АОС.

Таблица 3.

Влияние природы растворителя на выход и состав продуктов реакции циклических ацеталей с АОС
Условия опытов: 25°C, 2 часа.

Исходный ацеталь	АОС	Соотношение субстрат : АОС	Растворитель	Продукты реакции (выход %)	
	<i>i</i> -Bu ₃ Al*	1 : 2	толуол	11 (80)	
	<i>i</i> -Bu ₃ Al**	1 : 2	гексан	11 (54)	14 (14)
	<i>i</i> -Bu ₃ Al	1 : 2	CH ₂ Cl ₂	11 (65)	14 (18)
	<i>i</i> -Bu ₃ Al	1 : 2	C ₂ H ₄ Cl ₂	11 (38)	14 (20)
	Et ₃ Al	1 : 1	CH ₂ Cl ₂	24 (98)	
	<i>i</i> -Bu ₃ Al	1 : 2	CH ₂ Cl ₂	26 (31)	17 (13)
	<i>i</i> -Bu ₃ Al**	1 : 2	гексан	19 (29)	20 (27)
	<i>i</i> -Bu ₃ Al	1 : 2	CH ₂ Cl ₂	19 (56)	20 (38)
	Et ₃ Al	1 : 1	CH ₂ Cl ₂	25 (70)	

* Температура 100-110°C.

** В присутствии ZrCl₄.

Как отмечалось выше, наблюдаемый активирующий эффект хлоруглеводородов нельзя отнести только на счет содействия переходу АОС в более активное мономерное состояние. Мы предполагаем, что решающую роль играет образование комплексов АОС с хлоруглеводородами, облегчающее дальнейшее взаимодействие их с циклическими ацеталами. Действительно, наблюдаемое при анализе ЯМР ¹H спектров смесей хлористого метилена и ТИБА уширение и смещение сигналов метиленовых протонов CH₂Cl₂, не исчезающее полностью даже при разбавлении эфиром, может служить подтверждением существования подобных комплексов, в которых, очевидно, электронодонорное влияние атома хлора уменьшает прочность связи Al-C в АОС, облегчая тем самым процесс расщепления циклических ацеталей (рис. 1).

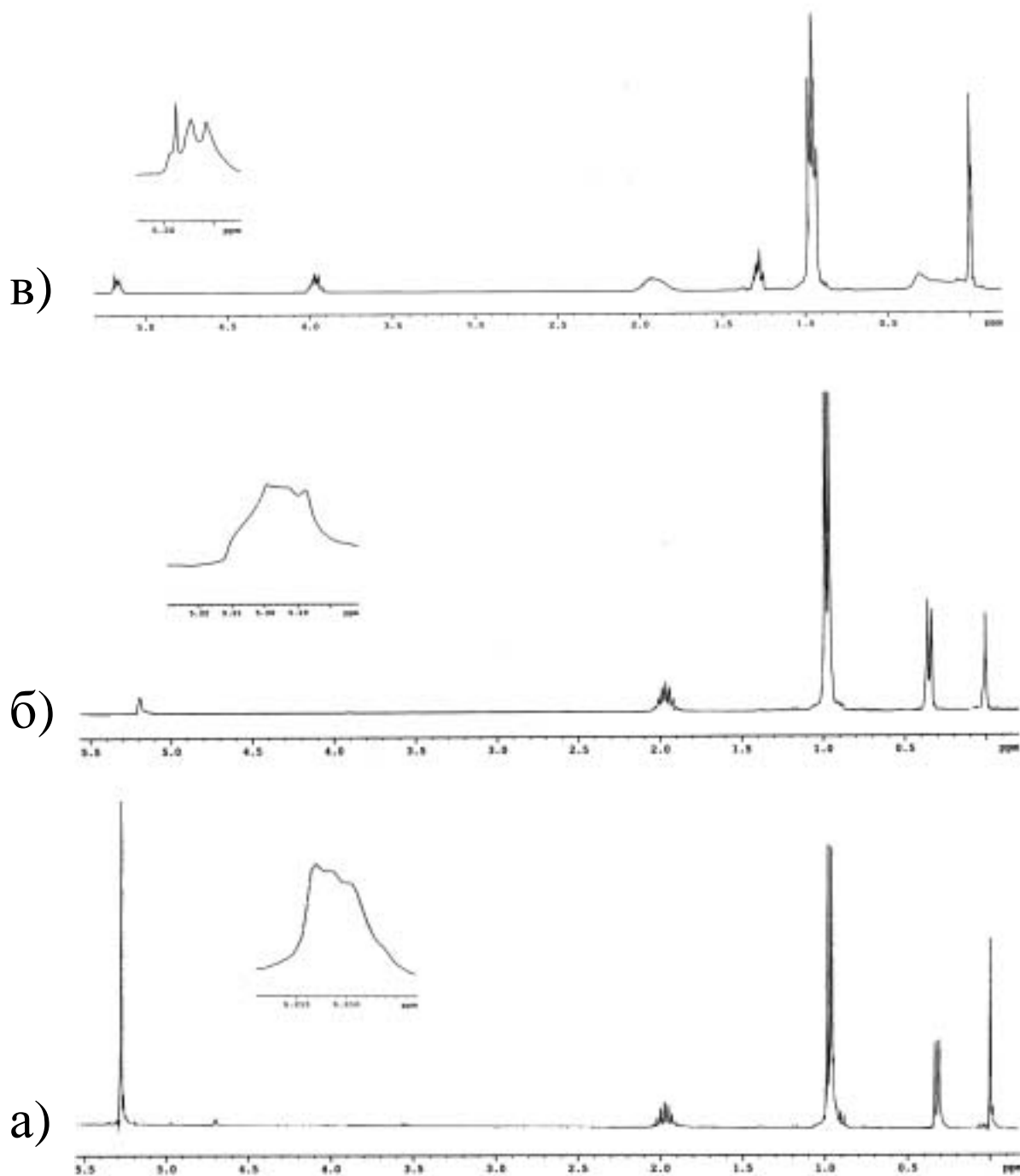
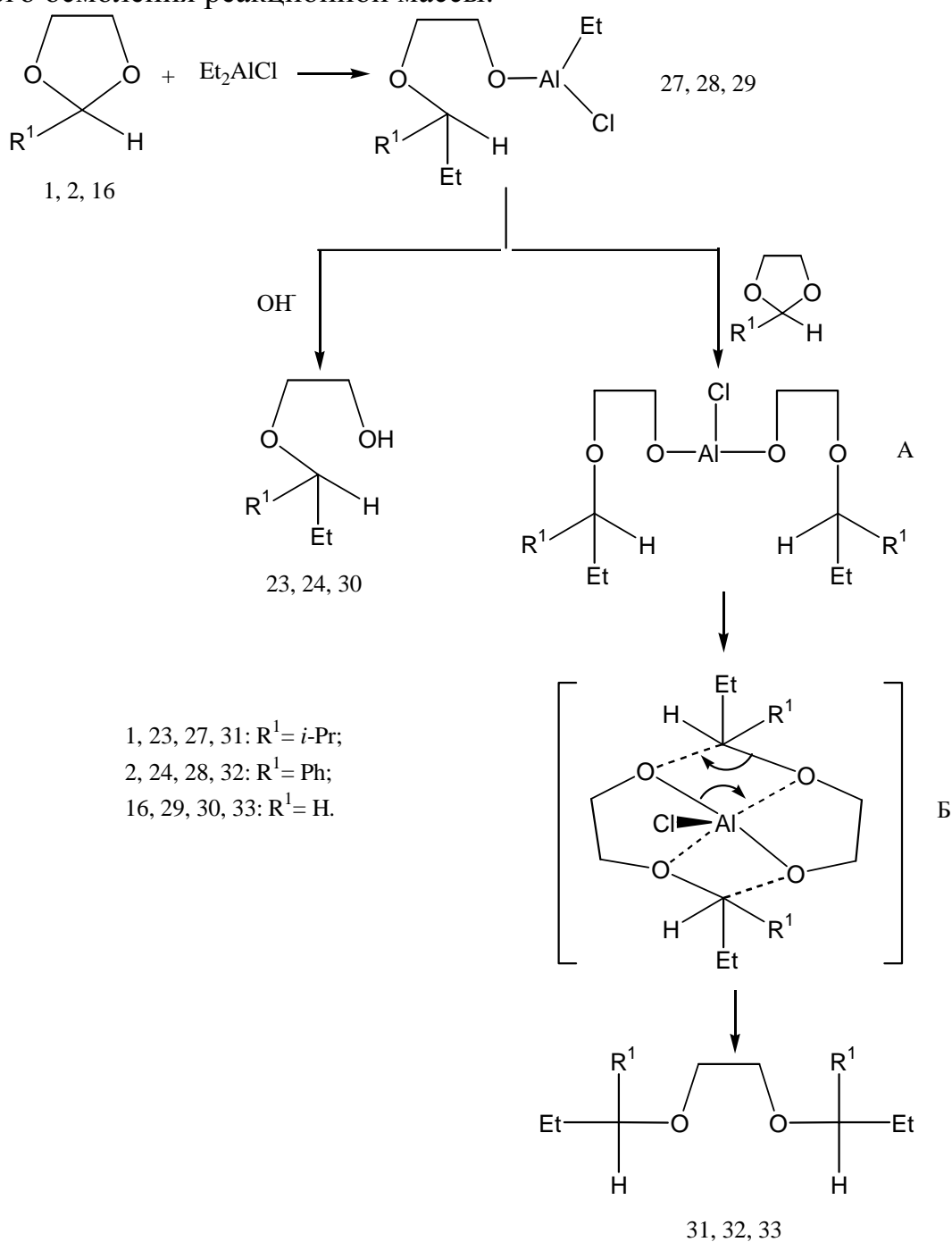


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H смеси ТИБА с хлористым метиленом в молярных соотношениях: а – 1:4; б – 1:1; в-смесь б разбавлена диэтиловым эфиром (C_6D_{12} , $+20^\circ\text{C}$).

3. Расщепление циклических ацеталей алкилалюминийхлоридами.

Сведения о возможности использования алкилалюминийгалогенидов для расщепления ацеталей ограничиваются двумя эпизодическими сообщениями. Между тем, поскольку такие АОС являются более сильными кислотами Льюиса, чем алюминийтриалкилы, следовало ожидать большей их активности в данной реакции.

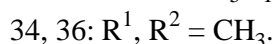
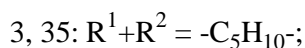
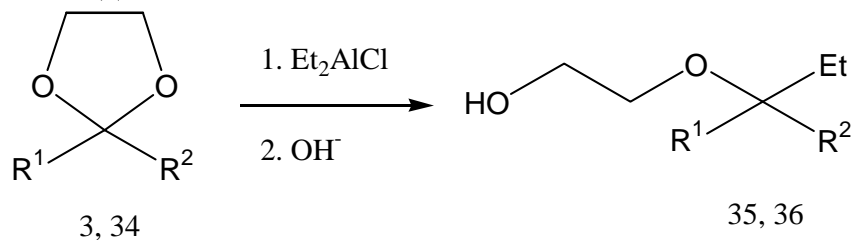
Мы изучили реакционную способность диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) в реакциях с различными циклическими ацетальями. Он проявил большую активность, чем триэтилалюминий, реагируя с ацетальями **1**, **2**, **16** в отсутствие катализаторов уже при комнатной температуре. Наряду с ожидаемыми моноэфирами этиленгликоля **23**, **24**, **30** в продуктах гидролиза реакционной массы неожиданно были обнаружены соответствующие им симметричные диэфиры **31**, **32**, **33** образующиеся, очевидно, в результате перегруппировки первоначальных хлоралюминатов **27**, **28**, **29** через промежуточные состояния **А** и **Б**. При этом в реакции участвуют обе этильные группы ДЭАХ, в отличие от ТЭА, в котором активна лишь одна этильная группа. Следует отметить, что при высокой конверсии ацеталей выход продуктов восстановительного алкилирования несколько ниже, чем при использовании ТЭА, вследствие более сильного осмоления реакционной массы.



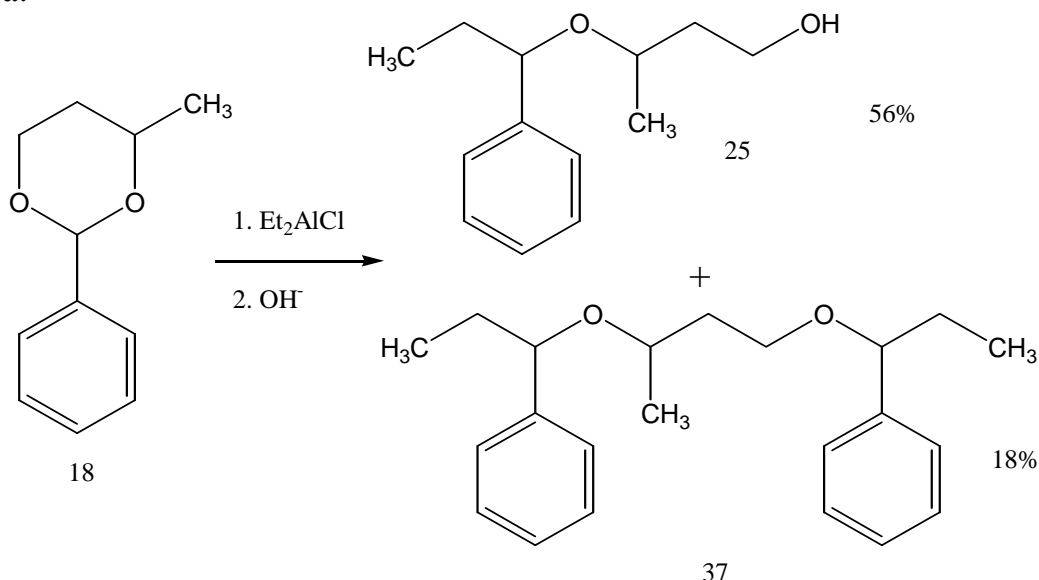
Соотношение продуктов реакции непостоянно и зависит как от соотношения исходных реагентов, так и их структуры (табл. 4).

Диэфир **32** согласно данным ЯМР спектроскопии представляет собой смесь диастереомеров в соотношении ~1:3, что, на наш взгляд, может свидетельствовать о циклической структуре переходного состояния **Б**.

Наличие двух алкильных заместителей во втором положении снижает реакционную способность 1,3-диоксоланов. Так, кетали **3** и **34** реагируя с ДЭАХ в эквимолярных соотношениях, дают только моноэфиры этиленгликоля **35**, **36** с выходами 67% и 50% соответственно. Образования соответствующих диэфиров не наблюдалось.



Региоселективность расщепления циклических ацеталей ДЭАХ изучена на примере 4-метил-2-фенил-1,3-диоксана (**18**). Как оказалось, реакция идет строго региоселективно с разрывом более удаленной от заместителей C^2-O^1 связи и образованием смеси моноэфира **25** и диэфира **37**. Очевидно, C^2-O^1 связь является более пространственно доступной для атаки электрофильного реагента.



Из анализа ЯМР ^1H и ^{13}C спектров оксиэфира **25**, имеющего два хиральных центра, видно, что он образуется в виде смеси двух пар диастереомеров - *S,R(R,R)*-4-(1-фенилпропокси)-2-бутанола и *S,S(R,S)*-4-(1-фенилпропокси)-2-бутанола в соотношении ~1:2. Диэфир **37**, имеющий три хиральных центра, представляет собой смесь четырех диастереомеров примерно в равных соотношениях.

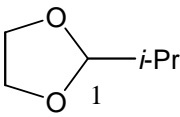
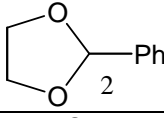
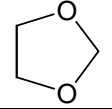
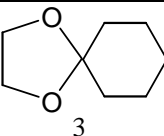
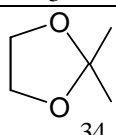
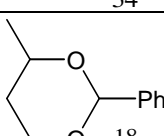
Установлено, что изменяя соотношение исходных реагентов можно контролировать селективность реакции. Так, при соотношении ацеталь **1** : ДЭАХ, равном 2:1 образуется только диэфир **31**, при соотношении же 1.5:1 образуется смесь оксиэфиров с преобладанием диэфира **31**. При дальнейшем увеличении избытка АОС селективно образуется моноэфир **23** (табл. 4). Как видно, из шестичленного диоксана **18** в аналогичных условиях образуется гораздо меньшее количество диэфира, чем из пятичленного диоксолана **2**.

Значительное влияние на реакционную способность ацеталей в реакции с ДЭАХ оказывает структура и количество заместителей во втором положении гетероцикла. Так, менее реакционноспособным является формаль **16**, не имеющий заместителей во втором положении (табл. 4). Наибольшей реакционной способностью обладают такие 2-монозамещенные ацетали, как **1**, **2**, **18**, из них ацеталь **2** склонен к образованию диэфира, а диоксан **18** - к образованию моноэфира.

Таблица 4.

Влияние природы ацетала и соотношения исходных реагентов на выход и соотношение продуктов реакции

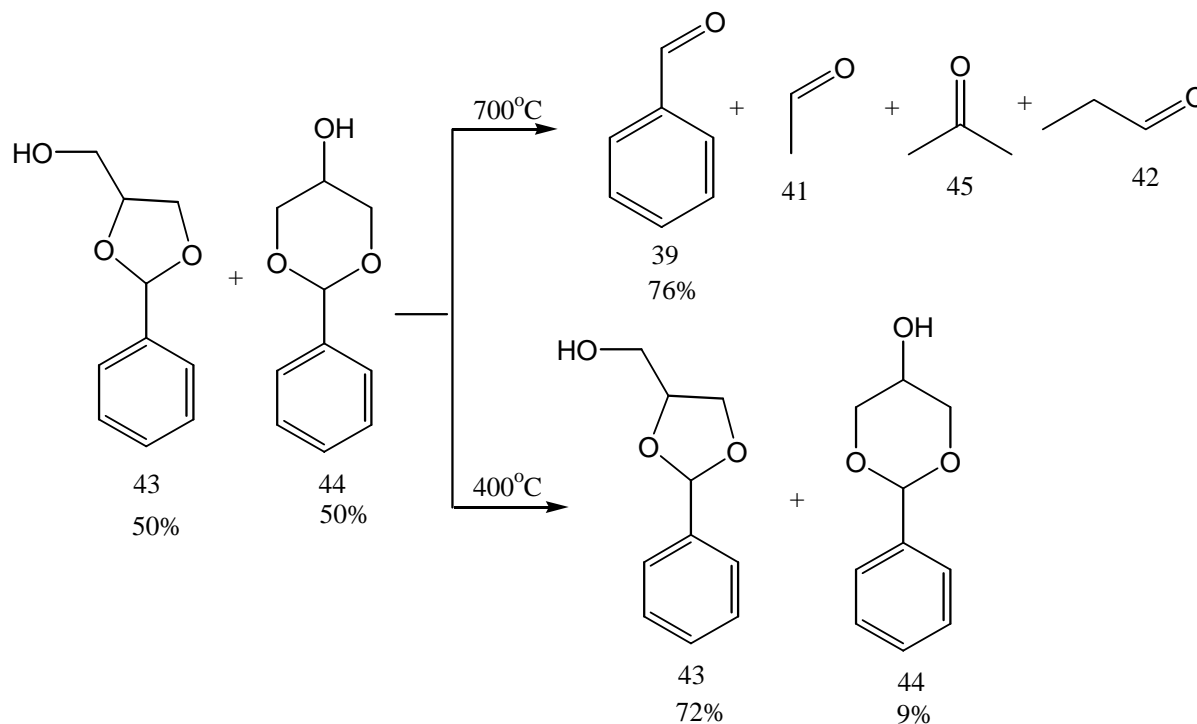
Условия опытов: 25°C, 30 мин., растворитель - гексан.

Исходный ацеталь	Соотношение субстрат : ДЭАХ	Конверсия ацетала, %	Продукты реакции (соотношение)
 1	2 : 1	79	31
	1.5 : 1	94	23 : 31 (17 : 29)
	1 : 1	~100	23 : 31 (21 : 10)
	1 : 2	~100	23
 2	1 : 1	~100	24 : 32 (22 : 37)
 16	1 : 1	50	30 : 33 (4 : 5)
 3	1 : 1	86	35
 34	1 : 1	50	36
 18	1 : 1	~100	25 : 37 (10 : 3)

При замене в реакции с циклическими ацеталами ДЭАХ на этилалюминийдихлорид реакция протекает неселективно, сопровождаясь

Проведение ВГП соединения **38** в токе хлороформа позволило снизить температуру его термораспада до 500°C с конверсией 100%.

Неожиданный результат был обнаружен при изучении ВГП смеси 2-фенил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана (**43**) и 2-фенил-5-гидрокси-1,3-диоксана (**44**). Оказалось, что при 400°C происходит внутримолекулярная трансацетализация шестичленного 2-фенил-5-гидрокси-1,3-диоксана (**44**) в пятичленный 2-фенил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (**43**).*



После ВГП при 450°C не было отмечено изменения соотношения изомеров **43** и **44**. Можно предположить, что при этой температуре имеют место процессы трансацетализации соединения **43** в **44** и обратного перехода **44** в **43** с примерно равными скоростями.

Пиролиз смеси ацеталей **43** и **44** при 700°C приводит к расщеплению ацетального цикла с образованием карбонилсодержащих соединений - бензальдегида (**39**), ацетальдегида (**41**), ацетона (**45**) и пропанала (**42**).

ВГП 2,3-ди[2-1,4-диоксопирано(4,5)декан]1,4-диоксопирано(4,5)декана **46**, содержащего три диоксолановых цикла, при 700°C приводит к циклогексанону, ацетальдегиду, ацетону и циклогексаноацетальдегиду (**47**). Полная конверсия достигается только при 700°C (табл. 6).

* Автор выражает благодарность проф. Yranzo G.I. (Universidad Nacional de Cordoba, Argentina) за предоставленную возможность осуществления ВГП ацеталей и помощь в анализе полученных результатов.

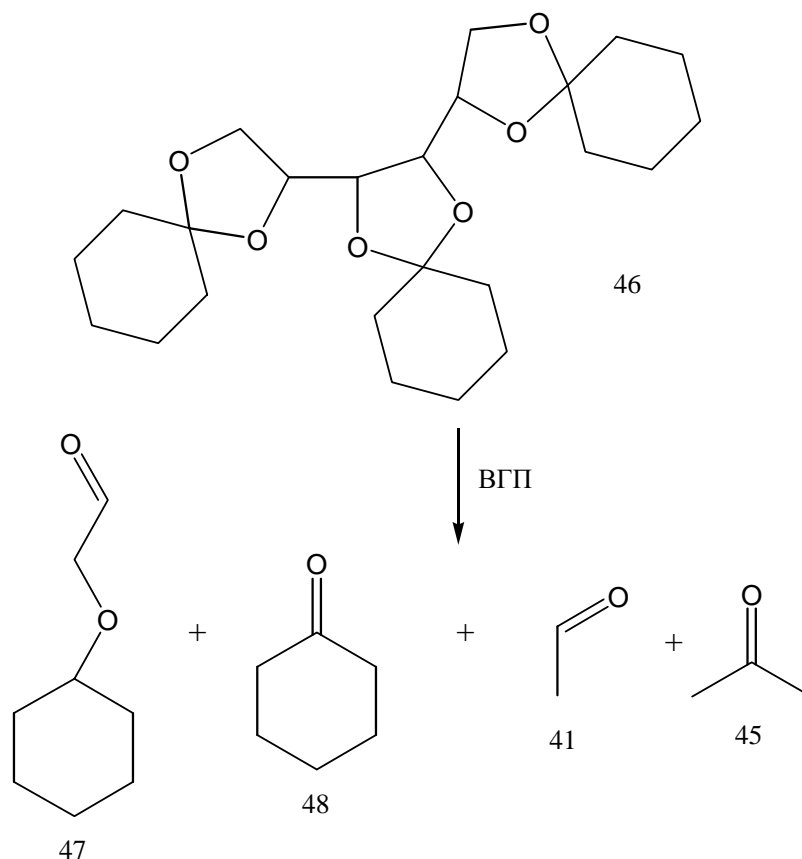


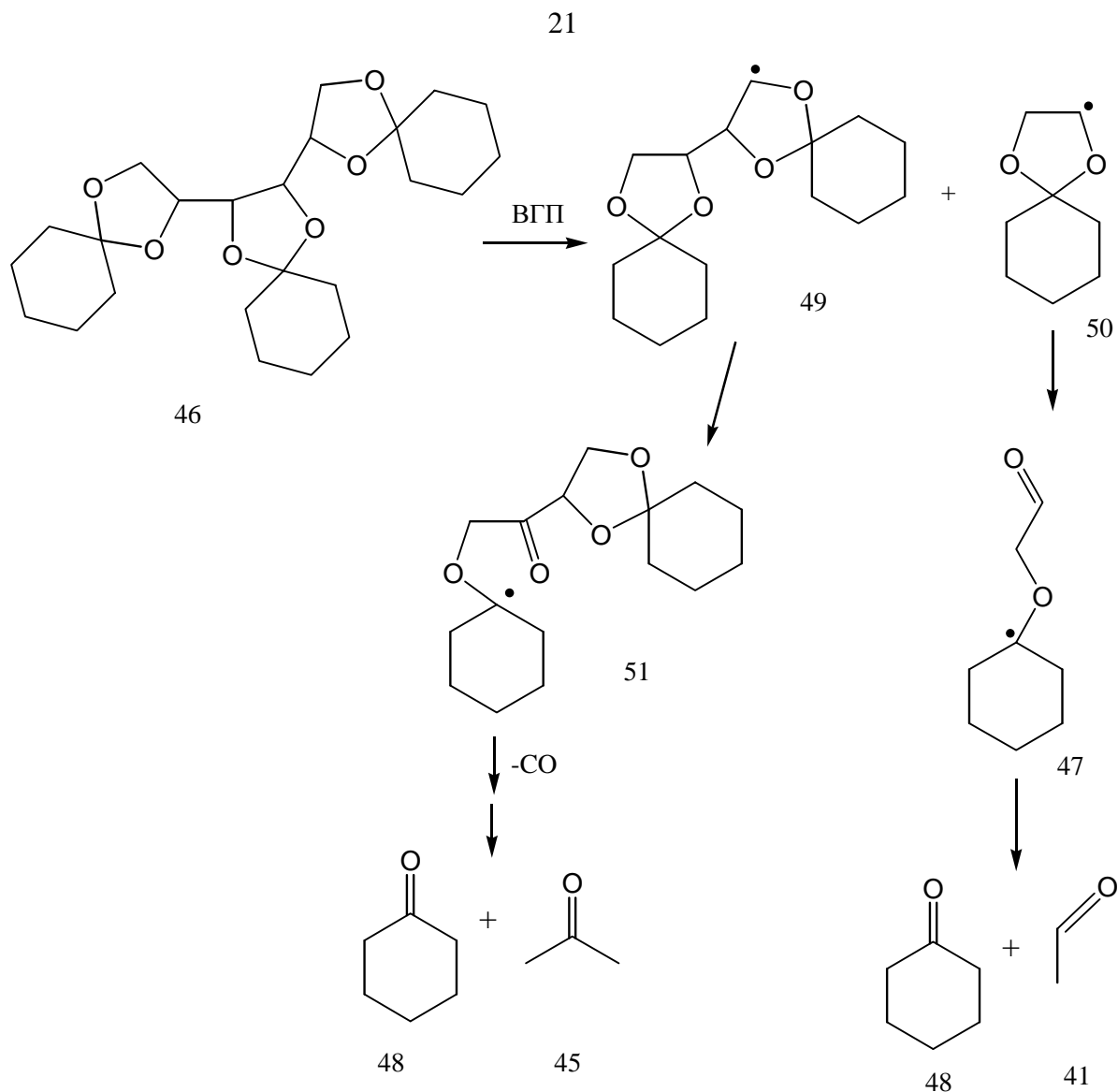
Таблица 6

Изменение конверсии исходного ацетала **46** при ВГП.

Температура, (°C)	Время, (мин)	Конверсия, (%)
400	150	0
500	150	75
650	150	94
700	180	99

Как было показано экспериментально, заменой газа носителя азота на пары толуола, циклические ацетали **2**, **38**, **43**, **44**, **46** расщепляются по свободно-радикальному механизму. Об этом свидетельствует наличие дибензила в продуктах пиролиза, протекающего при замене газа носителя азота на пары толуола.

Природа полученных продуктов позволяет предположить следующую схему реакции разложения ацетального цикла соединения **46**. Разрыв связи С-С в ацетале **46** приводит к образованию двух интермедиатов - **51** и **52**. Затем разрыв С-О связи в интермедиатах **49** и **50** приводит к образованию продуктов **51** и **47** соответственно. Таким образом, соединение **47** является промежуточным продуктом разложения 1,3-диоксолана **46**. Разрыв С-С и С-О связи, миграция водорода, а также потеря оксида углерода интермедиатом **51** приводят к образованию циклогексанона (**48**) и ацетона (**45**), которые и являются конечными продуктами. Миграция водорода и разрыв С-О связи в интермедиате **47** приводит к образованию циклогексанона (**48**) и ацетальдегида (**41**).



Таким образом, циклические ацетали являются достаточно термически устойчивыми и расщепляются в условиях ВГП только при 700°C , по радикальному механизму с образованием в основном карбонильных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что ZrCl_4 и $\text{Ni}(\text{acac})_2$ катализируют расщепление циклических ацеталей алюминийорганическими соединениями в мягких условиях (20°C , 30мин). В присутствии этих катализаторов взаимодействие триизобутилалюминия с циклическими ацеталами приводит как к продуктам гидрогенолиза так и к продуктам восстановительного алкилирования. Селективность процесса определяется размером и строением заместителей при C^2 атоме гетероцикла.

2. Изучено влияние хлористого метилена на реакцию циклических ацеталей с триалкилаланами. Показано, что в среде CH_2Cl_2 расщепление циклических ацеталей происходит в мягких условиях (20°C , 1ч) с высокими выходами $\sim 80\text{-}95\%$. В случае триизобутилалюминия параллельно образуются

продукты восстановительного расщепления и восстановительного алкилирования.

3. Из данных спектров ЯМР ^1H следует, что при смешении хлористого метилена с триизобутилалюминием образуются комплексы, в которых за счет электродонорного влияния атома хлора уменьшается прочность связи Al-C, что облегчает расщепление циклических ацеталей под действием данного алюминийорганического соединения.

4. Впервые изучена реакция циклических ацеталей и кеталей с диэтилалюминийхлоридом. Обнаружено, что диэтилалюминийхлорид реагирует с циклическими ацеталами, образуя соответствующие продукты восстановительного алкилирования - моно- и диэфиры гликолей. Выход и селективность реакции определяется природой и соотношением исходных реагентов. Циклические кетали реагируют с диэтилалюминийхлоридом, образуя только моноэфиры гликолей.

5. Установлено, что выход и соотношение соответствующих диастереомерных моноэфиров *S,R* (*R,R*) и *S,S* (*R,S*) бутандиола-1,3 образующихся из 4-метил-2-фенил-1,3-диоксана определяется строением используемых триалкилалюминиев, природой катализатора и растворителя.

6. Установлено, что высокотемпературный газофазный пиролиз этиленацеталей приводит главным образом к образованию соответствующих карбонильных соединений. Полное расщепление циклических ацеталей в условиях высокотемпературного газофазного пиролиза достигается при температурах выше 700°C .

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Необычное расщепление этиленацеталей диэтилалюминийхлоридом // Докл. АН -1999. Т.368. № 2. -С. 201-203.

2. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Катализируемое ZrCl_4 расщепление этиленацеталей алюминийорганическими соединениями. // Изв. АН Отд. хим.- 1999. № 8. – С. 1550-1552.

3. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Расщепление 1,3-диоксацикланов алюминийорганическими соединениями // БХЖ – 2000. –Т. 7. №6 –С. 3-6.

4. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Катализируемое ZrCl_4 взаимодействие триизобутилалюминия с циклическими ацеталами // Всероссийская научно-практическая конференция «Химические науки в высшей школе, проблемы и решения». Тезисы докладов. Бирск, -1998.- С. 82.

5. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Расщепление циклических ацеталей алюминийалкилхлоридами. // XI Всероссийская конференция по химическим реактивам, реагентам и процессам малотоннажной химии. Тезисы докладов. Уфа, -1998. -С. 13.

6. Гафарова Ю.Т. Взаимодействие алкилгалоидаланов с 1,3-диоксоланами // IV Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Тезисы докладов. Москва, 1999. С. 70.

7. Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А. Получение моноэфиров этиленгликоля взаимодействием циклических этиленкеталей с алкилгалоидаланами // XII Всероссийская конференция по химическим реактивам, реагентам и процессам малотоннажной химии. Тезисы докладов. - Уфа-Москва, -1999. -С. 32.

8. Дехтярь Е.Ф., Гафарова Ю.Т. Катализируемое $ZrCl_4$ взаимодействие триизобутилалюминия с триэтилортоформиатом и ацеталами. // Конференции «Органическая химия в XX веке». Тезисы докладов., Москва,-2000.-С. 18.

9. Yu.T. Gafarova, S.S. Zlotskii, G.I. Yranzo. Synthesis and flash vacuum pyrolysis of 2,3-di(2-1,4-dioxospiro[4,5]decane)1,4-dioxospiro[4,5]-decane. // XXIII Argentinean congress of chemistry. Corrientes-Argentina- 2000. -P.38.

10. Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф., Гафарова Ю.Т., Вострикова О.С., Злотский С.С. Влияние природы растворителя на взаимодействие алюминийорганических соединений с 1,3-диоксоланами и ортоэфирами. // XIV Всероссийская конференция по химическим реактивам, реагентам и процессам малотоннажной химии. Тезисы докладов. –Уфа,-2001. -С. 73.

11. Гафарова Ю.Т., Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф. Расщепление циклических ацеталей и ортоэфиров алюминийорганическими соединениями в среде хлоруглеводородов. // Юбилейная научная конференция «Молодые ученые Волго–уральского региона на рубеже веков». Тезисы докладов. –Уфа, -2001. -С. 172-173.

12. Вострикова О.С., Гафарова Ю.Т., Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф., Злотский С.С. Катализируемое комплексами переходных металлов восстановительное алкилирование ортоэфиров и ацеталей – новые возможности в алюминийорганическом синтезе. // Научная конференция, посвященная 70-летию со дня рождения академика В.А. Коптюга «Современные проблемы органической химии». Тезисы докладов. –Новосибирск, –2001. - С. 96.

Соискатель

_____ Гафарова Ю.Т.