

На правах рукописи



МАМЛИЕВА АЛЬБИНА ВИЛЕВНА

**СТАНОВЛЕНИЕ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ АКАДЕМИКА АН РБ
Д.Л. РАХМАНКУЛОВА ПО СИНТЕЗУ И ПРИМЕНЕНИЮ
ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИЗ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

5.6.6. История науки и техники

1.4.12. Нефтехимия (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа 2022

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Михайлова Наталья Николаевна

Научный консультант: доктор технических наук
Шавшукова Светлана Юрьевна

Официальные оппоненты: Малиновская Юлия Александровна
доктор технических наук, профессор /
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Самарский государственный
технический университет» / профессор кафедры
органической химии

Каримов Олег Хасанович
кандидат технических наук, доцент /
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «МИРЭА–Российский
технологический университет» / доцент кафедры
физической химии им. Я.К. Сыркина

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный университет»,
г. Уфа

Защита диссертационной работы состоится «20» мая 2022 г.
в 10³⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу:
450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте:
www.rusoil.net.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Во второй половине XX века в Башкирии в связи с активным развитием нефтепереработки и нефтехимии расширилась сырьевая база для получения новых продуктов органического синтеза, что способствовало формированию в республике ряда химических научных школ. Одна из таких школ «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов» была основана в 1970-х гг. в Уфимском нефтяном институте под руководством академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова. Формирование научной школы способствовало консолидации труда ученых-химиков в области синтеза и превращений кислородсодержащих циклических соединений и их гетероаналогов, а также расширению сферы их практического применения.

Кислородсодержащие циклические соединения (циклические ацетали) и их гетероаналоги являются важными продуктами и интермедиатами органического синтеза. Эти соединения обладают рядом ценных свойств, что обуславливает их востребованность во многих отраслях промышленности – от получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ до реагентов для нефтепромысловой химии, а также в качестве промежуточного звена в синтезе малотоннажных химических продуктов.

В связи с этим, разработка методов синтеза гетероциклических соединений с использованием новых катализаторов и современных технологий на базе исследований, выполненных в 1970–2000-х годах в научной школе Д.Л. Рахманкулова и продолженных учениками и коллегами ученого до настоящего времени, является актуальной задачей. Кроме того, обобщение, изучение и анализ в технико-историческом аспекте деятельности российских научных школ является необходимым условием сохранения научного наследия и инструментом прогнозирования развития отечественной науки.

Работа выполнена в соответствии с планом проекта УГНТУ «Роль школы Д.Л. Рахманкулова в подготовке кадров высшей квалификации и развитии науки в УГНТУ и Республике Башкортостан» (приказ № 541-1 от 10.06.2021).

Степень разработанности темы

В формирование современных представлений о строении и свойствах 1,3-диоксациклоалканов большой вклад внесли научные коллективы под руководством акад. АН УССР А.В. Богатского, член-корр. АН СССР Н.И. Шуйкина, акад. АН Армянской ССР В.И. Исагулянца, проф. М.И. Фарберова, проф. В.З. Шарфа, проф. Р.А. Караханова, проф. Н.П. Волынского, проф. М. Бартока, проф. М.Г. Сафарова, которые изучали процессы кислотно-

катализируемой конденсации олефинов с формальдегидом (реакция Принса) и термокаталитического разложения алкил- и арил-1,3-диоксанов.

Отдельные направления научной школы Д.Л. Рахманкулова получили развитие в трудах акад. АН РБ У.Б. Имашева, член-корр. АН РБ С.С. Злотского, член-корр. АН РБ В.В. Зорина, проф. Е.А. Кантора, проф. Д.Е. Бугая, проф. А.И. Габитова, проф. Е.В. Пастушенко, проф. Р.Р. Даминева и др.

В то же время отсутствуют обобщающие труды, анализирующие и систематизирующие совокупность полученных результатов по различным направлениям исследований, выполненных учениками и коллегами школы Д.Л. Рахманкулова. В этой связи, необходимость в систематизации исследований в области синтеза и превращений циклических ацеталей и их N-, S- и Si-содержащих аналогов и оценке перспектив использования полученных соединений является оправданной и обоснованной.

Цель работы

Систематизация, анализ и обобщение совокупности исследований в области синтеза и превращений циклических ацеталей и их N-, S- и Si-содержащих аналогов, выполненных в научной школе акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- анализ предпосылок создания научной школы, объединявшей исследования в области методов получения, изучения физико-химических свойств и превращений циклических ацеталей и их N-, S- и Si-содержащих аналогов;
- историко-технический анализ и систематизация исследований в области синтеза и превращений кислородсодержащих циклических соединений и их гетероаналогов в научной школе акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова;
- изучение развития идей Д.Л. Рахманкулова и обобщение исследований в области синтеза и превращений карбо- и гетероциклических соединений в работах его учеников и коллег.

Научная новизна

1. Впервые проведено системное изучение и анализ научных исследований в области превращений и применения циклических ацеталей (замещенных 1,3-диоксанов, 1,3-диоксоланов) и их гетероаналогов (замещенных оксазинов, гетероароматических оснований и др.), полученных на основе продуктов нефтехимии, в Уфимском государственном нефтяном техническом университете с 1970 г.
2. Систематизированы результаты фундаментальных и прикладных исследований по синтезу, химическим превращениям и применению циклических ацеталей и их гетероаналогов, выполненных в научной школе акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова.

3. Рассмотрены современные направления развития идей научной школы Д.Л. Рахманкулова «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов».
4. Обобщены результаты профессиональной и научно-организационной деятельности Д.Л. Рахманкулова по созданию и развитию ряда научных структур, в том числе Академии наук Республики Башкортостан, диссертационного совета в УГНТУ, комплексной научно-технической программы «Реактив», Башкирского химического журнала, НИИ ТОС и др.
5. Показано историческое значение личности акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова и созданной им научной школы для развития образования, науки и экономики Республики Башкортостан.

Теоретическая значимость работы

Полученные автором результаты обобщают теоретические представления по получению, свойствам и применению циклических ацеталей и их N-, S- и Si-содержащих аналогов, что позволяет прогнозировать перспективы использования полученных соединений и указывает на выбор приоритетных направлений синтеза новых соединений.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО УГНТУ при чтении лекций аспирантам направления подготовки 04.06.01 Нефтехимия и магистрантам направления подготовки 18.04.01 Химическая технология при изучении дисциплины «Современные проблемы развития науки, техники и технологии».

Методология и методы исследований

Поставленные в работе цели и задачи решались путем поиска, сбора, анализа и систематизации информации, содержащейся в архивах, научной литературе, патентах и авторских свидетельствах.

Положения, выносимые на защиту

1. Историко-технический анализ и систематизация исследований процессов получения циклических ацеталей и их азот-, серу- и кремнийсодержащих аналогов по видам превращений: гомолитические реакции, гетеролитические реакции, реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов с карбенами различного строения, ион-радикальные реакции, выполненных в 1970–2020 гг. в научной школе, основанной акад. АН РБ. Д.Л. Рахманкуловым.
2. Систематизация результатов прикладных исследований, выполненных в научной школе Д.Л. Рахманкулова, по разработке реагентов для нефтедобычи, флотации углей, ингибиторов коррозии нефтепромыслового

оборудования, гербицидов и средств защиты растений, лакокрасочных материалов и др.

3. Вклад акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова и созданной им научной школы в развитие высшего образования, научных исследований в области нефтехимии и химической технологии и внедрении их результатов в промышленность.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность выводов и результатов работы подтверждается корректным использованием научных публикаций, патентной литературы, архивных материалов. Данные использованных литературных источников критически рассмотрены и проанализированы, что обеспечивает обоснованность и достоверность сделанных выводов и заключений.

Основные положения результатов исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийской конференции молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений» (Уфа, 2017); XV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2017); Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (Уфа, 2018); 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, 2018); Международной научной конференции «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет» (Пермь, 2018); XXXII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2019» (Уфа, 2019); XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020); научно-практической конференции «Российское нефтяное дело: история, настоящее, будущее» (Москва, 2021); Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2021); VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2021); XI Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (Уфа, 2021).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 20 научных трудах, в том числе: 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 1 статья в журнале, включенном в базу данных Web of Science, 13 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 297 наименований, содержит 139 страниц машинописного текста, 2 рисунка, 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы предмет работы, цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проанализированы предпосылки создания научной школы «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов», ее формирование и развитие на базе кафедры общей и аналитической химии (ОАХ) УНИ–УГНТУ, НПО «Реактив», НИИ Тонкого органического синтеза, НИИ «Реактив». Отражены основные этапы научно-организационной деятельности Д.Л. Рахманкулова.

В 1971 г. Д.Л. Рахманкулов, став заведующим кафедрой ОАХ, определил основные направления научной деятельности кафедры для решения следующих фундаментальных и прикладных задач:

- изучение механизма реакций и создание технологий получения гетероциклических соединений;
- изучение процессов жидкофазного окисления углеводородов;
- разработка основ получения полимерных материалов на основе продуктов нефтехимических производств;
- разработка методов синтеза ингибиторов коррозии и лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты.

В 1975 г. Д.Л. Рахманкулов защитил докторскую диссертацию на тему: «Синтез, некоторые превращения и свойства 1,3-диоксацикланов» и продолжил исследования в области синтеза, изучения структуры, химических свойств, механизмов реакций и возможностей использования в промышленности циклических ацеталей и их гетероаналогов.

В качестве прикладных исследований на кафедре ОАХ велась работа по созданию способов переработки побочных продуктов и отходов нефтехимических производств. Определение взаимосвязи между строением и растворяющей пленкообразующей и пластифицирующей способностью соединений класса циклических ацеталей дало возможность создать новые продукты и технологии их получения. В частности, было организовано опытно-промышленное производство 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) из изопропилена

и формальдегида на катализаторе КУ-2. Доказана рентабельность использования ДМД в качестве растворителя в промышленных процессах.

В 1976 г. при кафедре ОАХ была открыта научная лаборатория, главной задачей которой явилось создание методов получения лакокрасочных материалов, пластификаторов, компонентов эпоксидных смол, растворителей, полимерных покрытий, поверхностно-активных и пленкообразующих веществ из нефтехимического сырья и разработка технических условий для предложенных к промышленному применению продуктов.

В 1977 г. Д.Л. Рахманкулов был назначен проректором по научной работе УНИ и продолжил возглавлять научные исследования на кафедре ОАХ.

В конце 1970-х – начале 1980-х гг. на кафедре ОАХ продолжались масштабные исследования в области химии и технологии кислородсодержащих гетероциклических соединений. В этот период исследованы гомолитические и жидкофазные реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов (С.С. Злотский); процессы озонлиза ацеталей и их производных в жидкой фазе (Б.М. Брудник); радикально-цепная изомеризация 1,3-диоксанов с 5-оксиметил- и 5-алкоксиметильными группами; изучены кинетика и механизм превращений циклических ацеталей в среде полигалоидалканов (М.М. Самирханов); ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов циклоалканов (Д.М. Куковицкий); процессы радикальной теломеризации этилена и пропилена и гомолитического присоединения олефинов к 1,3-дигетероциклопентанам (А.В. Гермаш); разработаны оригинальные методы синтеза 2-алкокси-1,3-диоксацикланов (О.Б. Чалова); методы синтеза кремнийорганических ацеталей на основе доступного нефтехимического сырья (Е.П. Недогрей); обобщены результаты исследований по синтезу и превращениям 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений (У.Б. Имашев); по синтезу и гетеролитическим реакциям 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов (Е.А. Кантор); по радикальным и ион-радикальным реакциям 1,3-дигетероаналогам циклоалканов и родственных соединений (В.В. Зорин).

Актуальность и рост числа научных исследований в области нефтехимии и органического синтеза привели к необходимости организации в УНИ специализированного диссертационного совета Д 212.289.01, который Д.Л. Рахманкулов организовал в **1980 г.**

Во второй половине 1980-х гг. был детально изучен состав продуктов низкотемпературного озонирования циклических ацеталей и ортоэфиров, механизм взаимодействия озона с ацетальями (Л.Г. Кулак); разработаны методы гомолитического галогенирования ортоэфиров, окисления их и присоединения по кратным углерод-углеродным связям (Е.В. Пастушенко); исследованы основные закономерности реакций ацеталей, ортоэфиров с хлор-, алкокси-,

ацетокси-, алкилтио- и винилсиланами (Р.С. Мусавилов); разработаны методы синтеза сложных моноэфиров гликолей путем окисления ацеталей и родственных соединений (Э.М. Курамшин).

В 1990-х гг. были разработаны и усовершенствованы методы синтеза полифункциональных циклических ацеталей, в состав которых входит диоксолановый фрагмент (А.Т. Чанышева); изучены их физические и химические свойства, направления применения; разработаны эффективные методы синтеза 4-хлорметил- и 4-гидроксометил-1,3-диоксолана в условиях межфазного катализа (А.И. Рахманкулов); получены дигалоидметильные производные 1,3-диоксациклоалканов; исследованы закономерности протекания реакции Принса в среде трифторуксусной кислоты (И.М. Сафаров); обобщены результаты по синтезу и функционализации линейных и циклических эфиров, ацеталей и их азот- и серусодержащих аналогов (О.Г. Сафиев) и результаты исследований по синтезу, строению, свойствам и применению функционально замещенных 1,3-диоксациклоалканов (Л.З. Рольник).

Таким образом, совокупность исследований в области линейных и циклических ацеталей и их гетероаналогов по масштабности, научной новизне и значимости результатов можно определить как научную школу, которая не ограничивалась рамками кафедры ОАХ. Для расширения исследований и привлечения материальных ресурсов Д.Л. Рахманкулов создал ряд организаций, в которых выстроил научно-исследовательскую деятельность для решения актуальных проблем науки и экономики.

В 1982 г. под руководством Д.Л. Рахманкулова была создана комплексная научно-техническая программа «Реактив» (КНТП «Реактив»), деятельность которой была направлена на получение реактивов, реагентов и малотоннажных химических продуктов. В рамках КНТП «Реактив» было создано опытное производство реактивов «Уфареактив», научно-производственное объединение «Реактив». В Таблице 1 приведены некоторые результаты деятельности КНТП «Реактив», а на Рисунке 1 представлена ее организационная структура.

Всего в **1982–1995 гг.** исполнителями программы «Реактив» разработаны методы получения более 20000 реактивов (включая разработки НИИТОС). Среди полученных реактивов гетероциклические, элементоорганические ароматические соединения с различными функциональными группами, простые и сложные эфиры, насыщенные одно- и многоатомные спирты, кетоны, ортоэфиры, оксазолидины, оксатиоланы, амиды, амины, тиоэфиры, галогенорганические соединения, альдегиды, алифатические диазосоединения и производные на их основе; ионообменные соединения, реактивы для колоночной хроматографии и поглощения газов, для очистки сточных вод;

аналитические реактивы общелaborаторного назначения, хроматографические и ионообменные материалы, люминофоры, ингибиторы коррозии, пластификаторы, добавки и присадки к маслам, гербициды, люминисцентные реагенты и т. д.

Таблица 1 – Статистика деятельности КНТП «Реактив» в 1983 – 1989 гг.

Год	Разработано лабораторных методик синтеза	Получено реактивов	Утверждено ТУ
1983	891	–	73
1984	–	619	472
1985	522	750	609
1986	640	748	580
1987	680	916	790
1988	609	748	248
1989	556	487	–

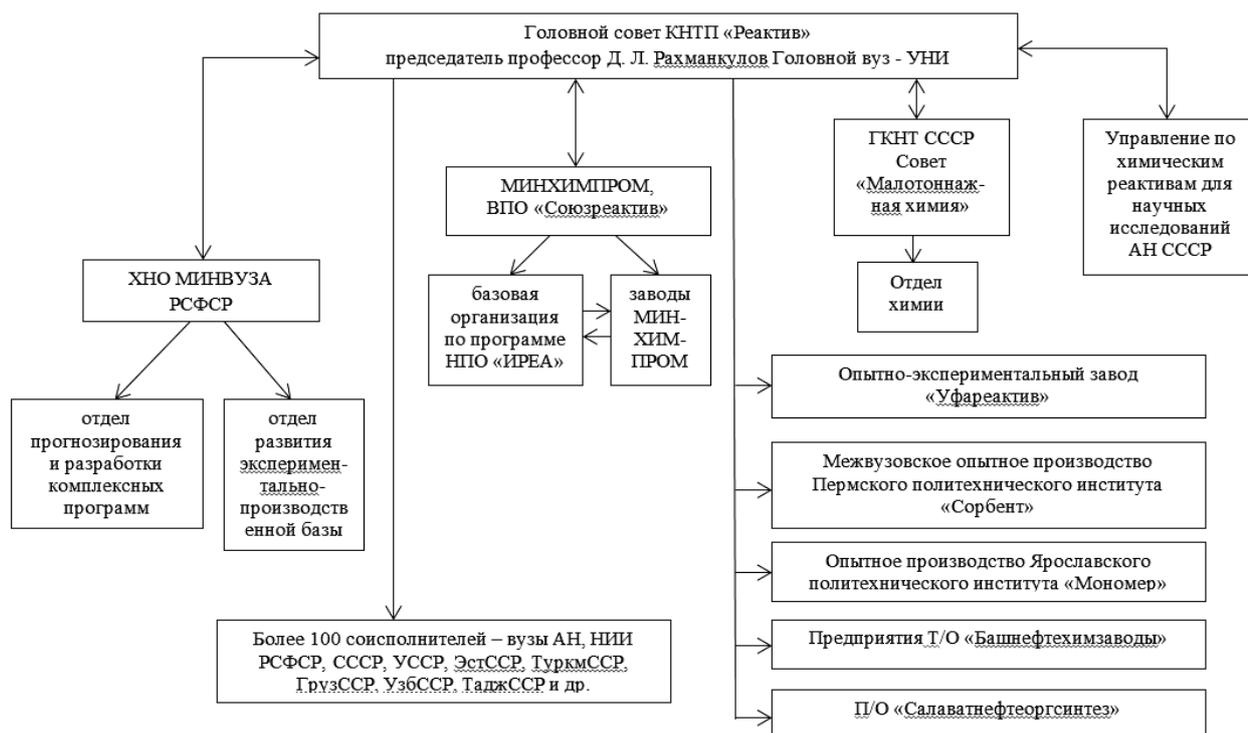


Рисунок 1 – Структура КНТП «Реактив»

В 1991 г. по инициативе Д.Л. Рахманкулова был создан Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза (НИИ ТОС), который вошел в единый учебно-научно-производственный комплекс ГИЦ «Реактив» с кафедрами «Общая и аналитическая химия» и «Биохимия и технология микробиологических производств» УГНТУ и следующими

лабораториями (Таблица 2). Также **в 1991 г.** при непосредственном участии Д.Л. Рахманкулова было организовано высшее государственное научное учреждение Республики Башкортостан – Академия наук.

Таблица 2 – Лаборатории НИИТОС в 1992 – 1996 гг.

Наименование лаборатории	Руководитель
Спектральных методов исследования	к.х.н. Ф.А. Исанбердина
Синтеза ненасыщенных элементоорганических соединений – новых строительных блоков для создания веществ, обладающих биологической активностью	проф. Э.А. Ишмаева
Синтеза несимметричных триазинов и их производных – потенциальных пестицидов и регуляторов роста растений	проф. В.Х. Хамаев
Поиска новых возможностей реакции Принса	проф. М.Г. Сафаров и д.х.н. Р.Ф. Талипов
Исследования реакций, катализируемых палладием	акад. АН СССР И.П. Белецкая
Феромонов насекомых	член-корр. АН РБ В.Н. Одинокоев
Фундаментальных исследований ингибиторов коррозии	д.т.н. Д.Е. Бугай
Аккредитованная лаборатория испытаний специальных составов, малотоннажных химических продуктов и реактивов	Г.П. Веденева
Полимерных и композиционных материалов	член-корр. АН РБ Ю.А. Сангалов

В НИИТОС продолжались исследования радикальных, ион-радикальных и жидкофазных превращений гетероциклических соединений под руководством член-корр. АН РБ В.В. Зорина, член-корр. АН РБ С.С. Злотского, д.х.н. Р.С. Мусавирова.

В 1993 г. для оперативной публикации результатов научных исследований Д.Л. Рахманкулов организовал выпуск Башкирского химического журнала.

В 1996 г. произошло слияние ГИЦ «Реактив» и НИИ ТОС в научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИ «Реактив»).

В 2000–2008 гг. Д.Л. Рахманкулов активно развивал научное направление по изучению становления и развития в нашей стране предприятий ТЭК, научных и образовательных организаций.

Таким образом, среди итогов профессиональной деятельности акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в 1970–2008 гг. можно выделить:

– фундаментальные исследования, выполненные в созданной им научной школе по химии и технологии циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов;

– прикладные исследования, направленные на создание химических реактивов и реагентов для различных отраслей экономики страны;

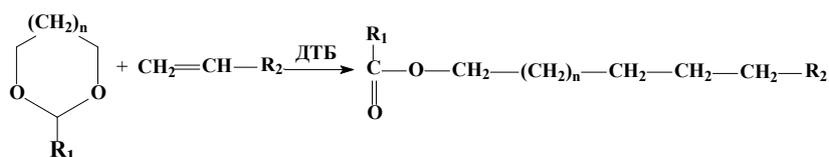
- руководство научно-исследовательской деятельностью Уфимского нефтяного института;
- создание НИИТОС, НИИ «Реактив», ряда отраслевых лабораторий;
- создание и координация деятельности КНТП «Реактив»;
- организация Башкирского химического журнала и издательства научно-технической литературы «Реактив»;
- создание Академии наук Республики Башкортостан;
- формирование в УГНТУ нового научного направления в области истории науки и техники.

Во **второй главе** основные направления исследований научной школы «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов» систематизированы по видам химических превращений: гомолитические реакции, гетеролитические реакции, реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов с карбенами различного строения, ион-радикальные реакции.

Гомолитические превращения

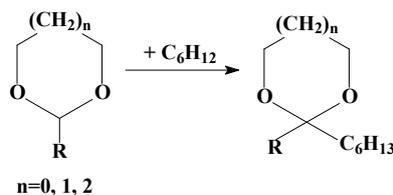
Перспективы применения циклических диалкоксиалкильных радикалов в различных реакциях (присоединение, замещение, окисление и др.) побудили Д.Л. Рахманкулова и его учеников (С.С. Злотский, В.В. Зорин, Е.В. Пастушенко и др.) к детальному исследованию превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов под действием свободных радикалов.

В частности, была показана возможность присоединения перегруппированных линейных радикалов по двойным связям алкенов, и соответствующие сложные эфиры высших спиртов были получены с выходами 60–85 %:



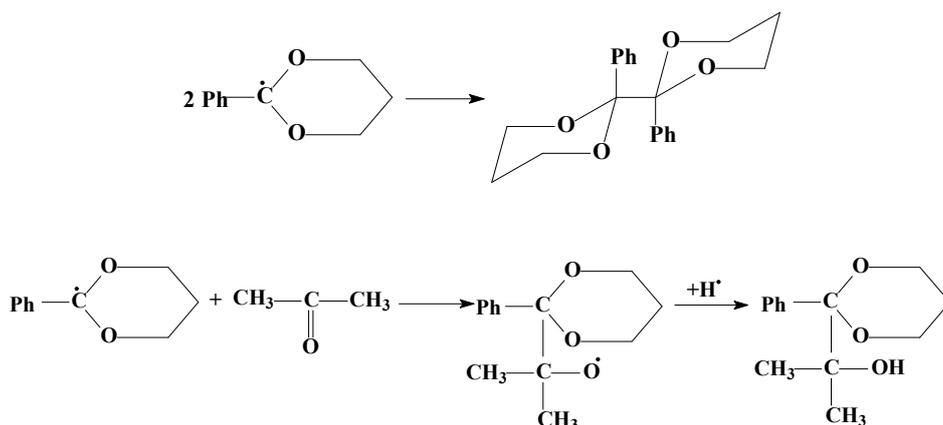
$$n=0, 1, 2; \quad \text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$$

Низкотемпературные (20–40 °С) инициаторы позволяют генерировать стабильные в этих условиях циклические радикалы, и основными аддуктами являются 2,2-дизамещенные 1,3-диоксациклоалканы:

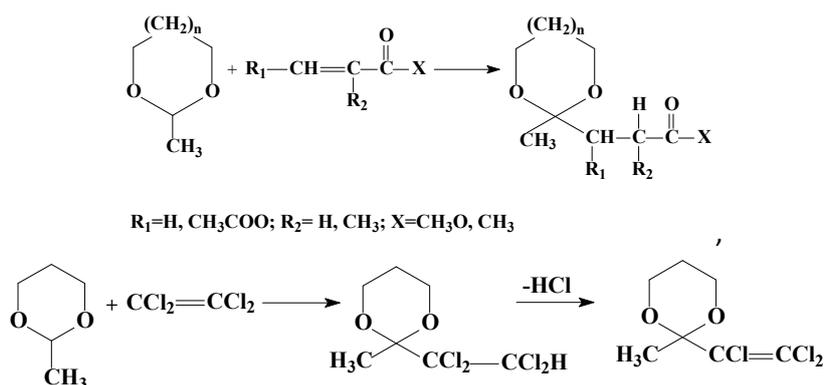


Фотохимическое инициирование в среде сенсibilизатора (ацетон, метилэтилкетон и др.) сопровождается рекомбинацией циклических радикалов

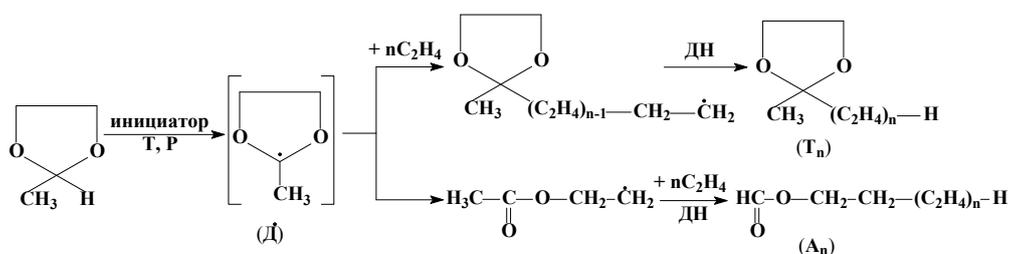
и их присоединением по карбонильной группе, что приводит к соответствующим продуктам труднодоступным другими способами:



К двойным связям с пониженной электронной плотностью циклические нуклеофильные диалкоксиалкильные радикалы присоединяются на порядок и более активнее, что позволяет синтезировать соответствующие кетоны, сложные эфиры, полихлоралканы и др.:



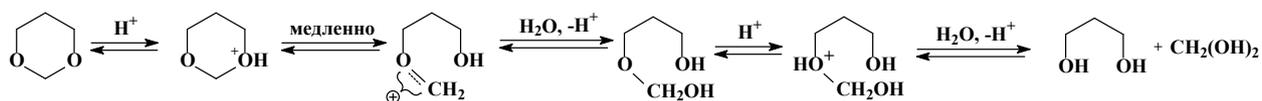
Самостоятельным разделом гомолитического присоединения является теломеризация низших олефинов, и в первую очередь, этилена. Первые работы по радикальной теломеризации этилена 1,3-диоксациклоалканами были выполнены В.П. Наяновым; создан удобный способ получения смеси изомерных ацеталей и сложных эфиров:



Тип инициатора, мольное соотношение реагентов и температура существенно влияют на соотношение линейных и циклических теломеров. При этом более 90 % теломерных молекул содержат 2 – 8 этиленовых звеньев.

Гетеролитические превращения

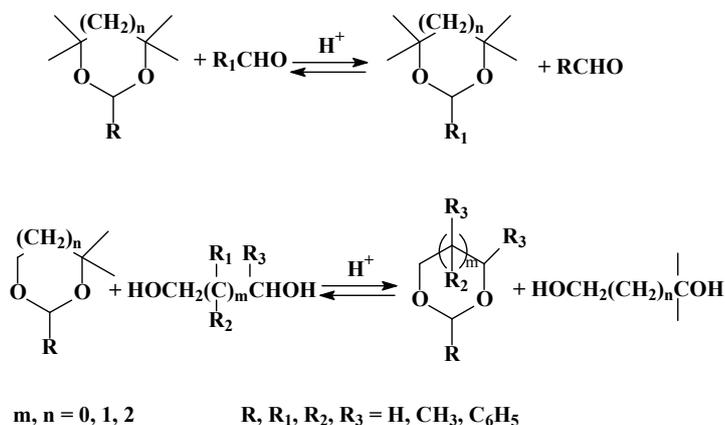
Большой вклад в изучение гетеролитических превращений внесли Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, О.Б. Чалова, Р.С. Мусавиров, Н.А. Романов, И.М. Брудник. Обоснован общий стадийный механизм гидролиза 1,3-диоксациклоалканов, лимитирующей стадией которого является расщепление цикла по $O_{(1)}-C_{(2)}$ или $O_{(3)}-C_{(2)}$ связям:



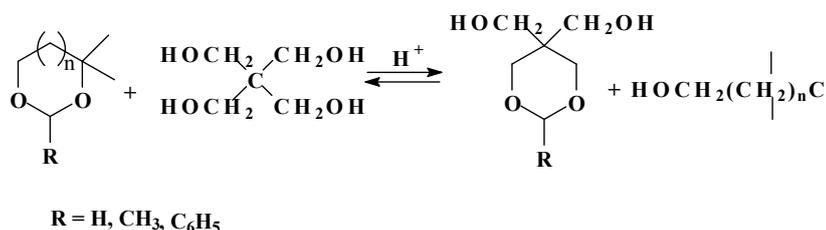
Полученные результаты легли в основу улучшенных методов расщепления 1,3-диоксациклоалканов под действием нуклеофильных реагентов (алкоголиз, тиолиз, фенолиз, аминализ, ацидолиз, эфирилиз и др.).

В работах Д.Л. Рахманкулова и Е.А. Кантора с сотр. было установлено, что тип и природа кислотного катализатора (H_2S , n -ТСК, КУ-2 и др.) качественно не влияют на ход реакции и, соответственно, выбор катализатора определяется в зависимости от строения субстрата и условий расщепления.

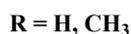
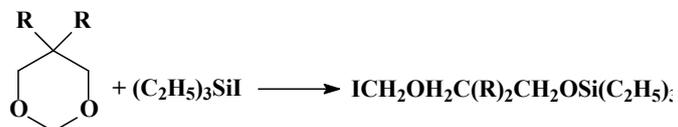
Впервые была осуществлена замена альдегидного и диольного компонента без промежуточного выделения соответствующих карбонильных соединений и гликолей:



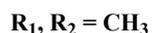
С высоким выходом были синтезированы 5,5-ди(оксиметил)-1,3-диоксаны, которые не удалось получить прямой конденсацией пентаэритрита с карбонильными соединениями:



Доказано, что реакции галогенсиланов с ацетальми протекают по двум основным направлениям: с образованием сложного эфира или карбонильного соединения. Реакции 1,3-диоксациклоалканов с иодтриалкилсиланом приводят к иодэфирам:



Обнаружено, что хлорсиланы в отличие от иодсиланов расщепляют в ацетальх не только связи С–О, но и связи между С₍₂₎-атом цикла и атомом углерода заместителя, что приводит к образованию эфиров карбоновых кислот:

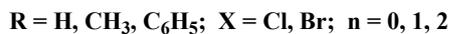
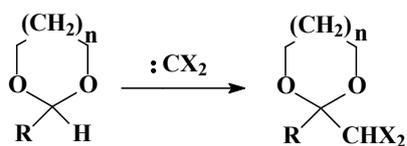


Жидкофазные кислотно-катализируемые превращения 1,3-диоксациклоалканов представляют большой интерес для малостадийного высокоселективного синтеза мономеров, растворителей, пластификаторов, ингибиторов коррозии и лекарственных препаратов.

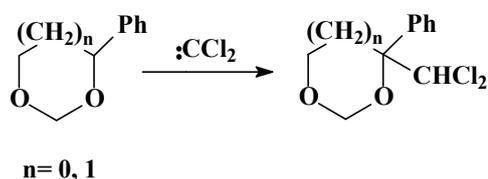
В 1990-х гг. в научной школе Д.Л. Рахманкулова проводились исследования по изучению влияния микроволнового излучения (МВИ, 2450 МГц) на химические превращения. В результате экспериментов по изучению реакции Принса (получение 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана и др.) под действием МВИ было установлено, что продукты реакций идентичны независимо от способа нагрева, однако использование микроволн позволяло в 2 и более раз сократить время реакций. Аналогичный эффект был обнаружен в реакциях получения и превращения N- и S-содержащих гетероциклов, в которых растворитель либо реагенты активно поглощают МВИ.

Реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов с карбенами различного строения

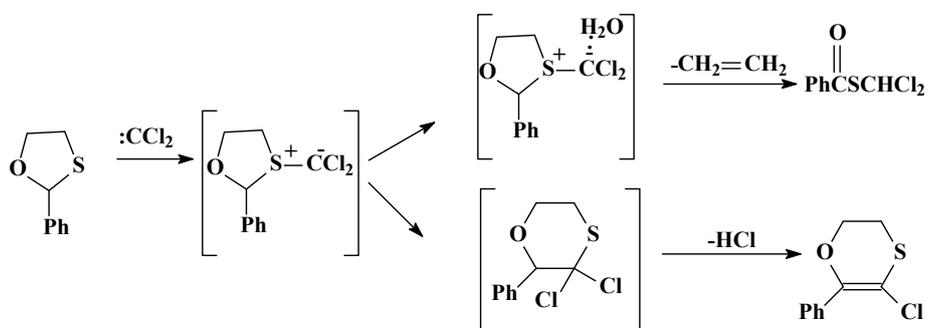
Систематическое исследование превращений 1,3-дигетероциклоалканов под действием карбенов в научной школе выполнено С.С. Злотским, В.В. Зориным, О.Г. Сафиевым с сотр. Первые работы по взаимодействию циклических ацеталей с дихлоркарбенами показали, что триплетные частицы :CX₂ селективно внедряются по С²-Н-связям с образованием соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных с выходом 60 – 90 %:



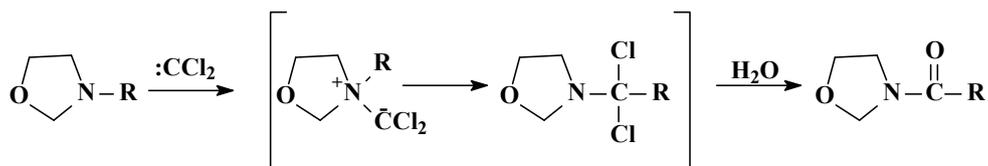
Скорость реакции определяется в первую очередь типом заместителя R, галогена X и незначительно зависит от размера цикла. Лучшие результаты были получены при дихлоркарбенировании ацеталей ароматических альдегидов, содержащих электронно-донорные группы. Арильные группы в 4-м положении цикла активируют C⁴-H-связи, и основными продуктами являются соответствующие 4-арил-4-дигалогенметил-1,3-диоксацикланы:



В случае серусодержащих аналогов циклических ацеталей – 1,3-оксатианов – дихлоркарбенирование протекает значительно сложнее. На первой стадии образуются илиды, распад которых в зависимости от среды приводит к тиоэфирам либо замещенным 1,4-оксатиоциклогексенам:



N-алкил-1,3-оксазолидины с дихлоркарбенами также реагируют через стадию образования илидов, и основными продуктами в водной среде являются N-ацил-1,3-оксазолидины:

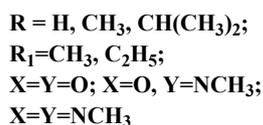
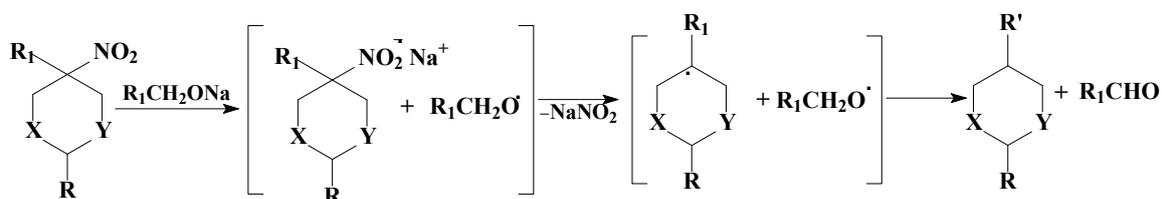


Ион-радикальные превращения

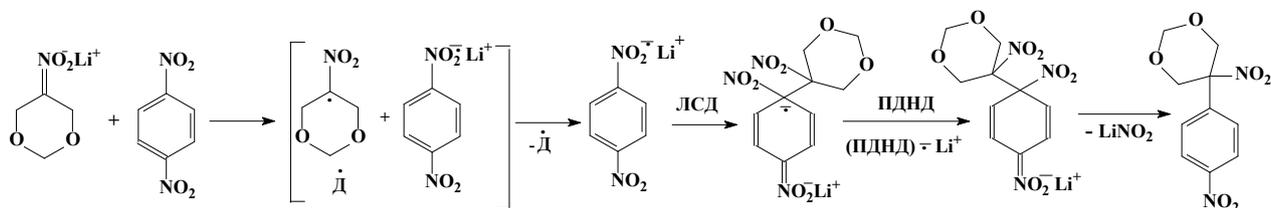
Вопросы ион-радикального взаимодействия в научной школе Д.Л. Рахманкулова под руководством В.В. Зорина изучали Ю.В. Зелечонок,

Д.М. Куковицкий, И.Т. Кириллов, А.Г. Галеева и др. На основе 2-замещенных-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов были получены соответствующие анион-радикалы, осуществлены их превращения. Также углеродцентрированные радикалы с высокой нуклеофильностью использовались в алкилировании протонированных ароматических оснований, которое протекает через промежуточную стадию соответствующих катион-радикалов.

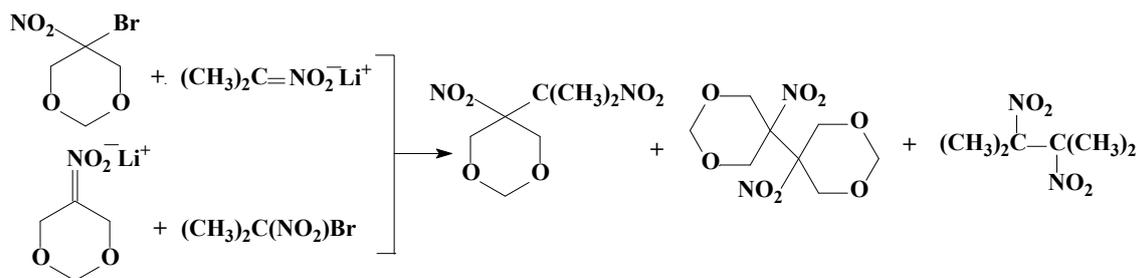
В качестве нуклеофильного агента использовались соли щелочных металлов 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов и некоторые нитроалканы. При использовании алколюлятов низших спиртов в качестве восстанавливающих агентов получены 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканы с высокими выходами:



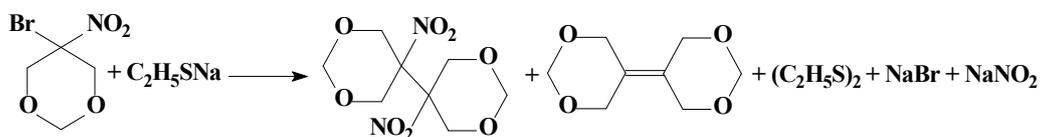
Реакция литиевых солей 5-нитро-2R-1,3-диоксанов с *n*-динитробензолом в ДМСО при 20 °С в атмосфере аргона приводит к получению 5-нитро-5-(*n*-нитрофенил)-1,3-диоксана с выходом 86 %:



Установлено, что в результате реакции 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с литиевой солью 2-нитропропана образуются 5-нитро-5-(2-нитропропил-2-)-1,3-диоксан (выход 80 %), бициклический динитродиоксан и 2,3-диметил-2,3-динитропропан. Аналогично протекает взаимодействие литиевой соли 5-нитро-1,3-диоксана с 2-бром-2-нитропропаном:



Предложен метод получения димерных диоксанов с двойной связью между циклами взаимодействием 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с этилмеркаптидом натрия (Д.М. Куковицкий):



Статистика научных работ, выполненных в научной школе, свидетельствует о масштабах и эффективности ее работы (таблица 3).

Таблица 3 – Труды научной школы в период 1970 – 2008 гг.

Научные труды	Количество
Монографии	64
Научные статьи	920
Авторские свидетельства и патенты	427
Диссертации на соискание ученой степени кандидата наук	132
Диссертации на соискание ученой степени доктора наук	18

В **третьей главе** отражены основные направления прикладных исследований, выполненных в научной школе Д.Л. Рахманкулова, рассмотрены работы по получению реагентов для нефтедобычи, флотации углей, ингибиторов коррозии, гербицидов.

Направление по разработке ингибиторов коррозии в научной школе развивали: Д.Е. Бугай, Л.З. Рольник, Е.А. Кантор, А.И. Габитов, В.Н. Зенцов, Т.Т. Терегулова, А.В. Лаптев, А.В. Тюрин, М.В. Голубев, И.В. Голубева, М.В. Ханченко, Ю.Н. Эйдемиллер Л.Е. Каштанова, И.В. Колобов, Р.Э. Хаердинов.

Действующими веществами в составе разработанных ингибиторных композиций были соединения класса замещенных 1,3-диоксанов, 1,3-диоксоланов, 1,3-оксазинов, алкиламинов, имидазолинов, кетосульфидов, жирных кислот и др., синтез которых осуществляли на базе доступного сырья отечественных нефтехимических производств. На основе проведенных исследований была создана серия ингибиторов коррозии металлов «Реакор». Разработана технология получения ингибитора на основе 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана с защитным эффектом 94%.

Кроме ингибиторов коррозии и реагентов для нефтепромысловой химии в научной школе были разработаны способы получения реагентов для флотации углей, для флотации и экстракции благородных металлов (серебро, золото, платина) и трансураниевых элементов. Исследование кремнийорганических

производных 1,3-диоксанов показало, что 1,3-диокса-2-силациклогексаны обладают по сравнению с 1,3-диоксанами повышенной гидрофобизирующей способностью, а также повышенной флотуруемостью угольных частиц. Перспективным направлением оказалось использование 1,3-диокса-2-силациклогексанов в виде добавок к более дешевым реагентам, найдено, что флотационную активность проявляют хлорзамещенные 1,3-диоксаны.

Еще одним важным направлением исследований в научной школе стал поиск реагентов, предназначенных для обработки призабойных зон пласта водонагнетательных скважин. Найдено (О.В. Пешкин), что 4,4-диметил-1,3-диоксан и 2-изопропил-1,3-диоксолан повышают коэффициент вытеснения нефти, что в конечном итоге, приводит к повышению нефтеотдачи пластов.

Результаты разработки бактерицидов, гербицидов, фунгицидов и регуляторов роста растений на базе циклических ацеталей и их производных представлены в работах А.Г. Галеевой, Р.Р. Бикбулатова, И.А. Борисовой, Л.Б. Газизовой, Г.А. Мельницкого, А.А. Вильданова. Полученные реагенты и композиции защищены авторскими свидетельствами и патентами (таблица 4).

В **четвертой главе** обозначены пути развития идей и продолжение работ учениками и коллегами Д.Л. Рахманкулова в 2008–2020 гг. Прослежена преемственность поколений научной школы.

Таблица 4 – Авторские свидетельства и патенты научной школы по прикладным направлениям в 1970–2008 гг.

Область применения	Авторских свидетельств, патентов
Защита от коррозии	22
Флотация угля и руды	20
Пластификаторы и стабилизаторы	19
Растворители и компоненты ЛКМ	15
Реагенты для увеличения нефтеотдачи	11
Реагенты для удаления АСПО	11
Бактерициды для подавления СВБ	7
Гербициды и регуляторы роста растений	7
Присадки к топливам	5

В период с конца 1990-х гг. до 2008 г. Д.Л. Рахманкулов совместно с проф. Э.М. Мовсумзаде, Б.Н. Мастобаевым, А.М. Сыркиным развивал в УГНТУ новое научное направление по истории становления и развития нефтегазового дела, нефтехимии, нефтяного образования в нашей стране. В настоящее время исследования в области истории науки и техники продолжают

коллеги и ученики Д.Л. Рахманкулова. Комплексный анализ работ в этой области заслуживает отдельного рассмотрения.

Ученики и единомышленники Д.Л. Рахманкулова У.Б. Имашев, С.С. Злотский, В.В. Зорин, Е.А. Кантор возглавили кафедры УГНТУ и продолжили развивать идеи и научные направления, начало которых было положено в школе Д.Л. Рахманкулова.

Коллективом под руководством член-корр. АН РБ С.С. Злотского (Т.В. Арбузова, Е.А. Клеттер, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, С.А. Тимофеева и др.) разработаны методы синтеза биологически активных соединений, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент. Разработана методика получения с количественными выходами эфиров монохлоруксусной кислоты, содержащих 1,3-диоксациклоалкановый фрагмент, с использованием в качестве кислотного катализатора ионообменной смолы. Исследованы реакции пирокатехинов с 2-замещенными- и 2,2-дизамещенными-1,1-дихлорциклопропанами, а также взаимодействие пирокатехина, его производных и салицилового спирта с 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и др.

Коллективом под руководством член-корр. АН РБ В.В. Зорина (Л.Х. Халимова, Л.Я. Калимуллина, А.Ф. Аскин, А.Р. Чанышева, А.О. Ленкова, А.У. Ишбаева, А.Ш. Сунагатуллина и др.) разработаны методы синтеза биологически активных соединений и новые биотехнологии. Предложены методы синтеза дикарбоновых кислот нормального строения с терминальными карбоксильными группами в их моно-, ди- и тетра- α -замещенных производных; исследованы Cu- и Pd-катализируемые реакции сочетания для создания эффективных методов синтеза низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников; осуществлен синтез стереохимически чистых функционально замещенных винилхлоридов, а также синтез стереохимически чистых γ -непредельных сложных эфиров, кислот, спиртов и кетонов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания винилхлоридов с реактивами Гриньяра.

Коллективом под руководством проф. Е.А. Кантора (Т.Д. Хлебникова, Е.И. Мельницкая, Е.Г. Мазитова, Р.Г. Нигматуллина, А.П. Никитина, Е.Л. Артемьева, К.Г. Кичатова, С.А. Кирлан и др.) были выполнены научные исследования, связанные с прогнозом биологической активности азотсодержащих и фурилзамещенных 1,3-дигетероциклоалканов и их ациклических производных, изучены превращения замещенных 1,3-диоксанов на кислотных катализаторах.

Таким образом, научная школа акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова продолжает развиваться, привлекая молодых ученых к решению актуальных для науки и экономики страны задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Систематизированы и обобщены результаты исследований, выполненных в научной школе акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов» с 1970 г.
2. Выделены основные достижения научной школы Д.Л. Рахманкулова по определению закономерностей протекания ион-радикальных, гомо- и гетеролитических превращений циклических ацеталей и их гетероаналогов, их взаимодействия с карбенами различного строения.
3. Обобщены современные направления развития идей научной школы по синтезу и применению циклических ацеталей и их гетероаналогов, представленные в трудах учеников и коллег Д.Л. Рахманкулова.
4. Выделено важное прикладное значение исследований в области циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов для получения ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования, гербицидов и регуляторов роста растений, реагентов для флотации углей, красителей, пластификаторов и др.
5. Отмечен вклад акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в развитие науки, высшего образования и экономики Республики Башкортостан, в том числе в создание Академии наук РБ, Башкирского химического журнала, комплексной научно-технической программы «Реактив», диссертационного совета и других организаций, способствовавших эффективной координации научных исследований, интеграции науки и бизнеса, подготовке высококвалифицированных кадров, скорейшему внедрению результатов научно-исследовательской деятельности в промышленность.
6. Показано значение научной школы не только как механизма создания, распространения и развития научного знания, но и как уникального института для формирования молодого поколения отечественных ученых, воспитанных на традициях классической науки и использующих весь спектр современных технологий для прогресса науки, образования и экономики.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 20 научных трудах, в том числе:

- 1 статья в рецензируемом журнале, включенном в базу данных Web of Science:

1. Михайлова, Н.Н. Успехи и достижения научной школы академика АН Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова в области прикладной и нефтепромысловой химии /

Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.– 2021.– Т. 11, №1.– С.136–146.

- 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки и науки РФ:

2. Мамлиева, А.В. Из истории реакции Принса. Работы Д.Л. Рахманкулова. в области конденсации олефинов с формальдегидом / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №1.– С.42–44.
3. Мамлиева, А.В. Развитие методов получения циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Удалова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №4.– С.25–27.
4. Мамлиева, А.В. Этапы развития гомолитических реакций циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // НефтеГазоХимия.– 2019.– №1.– С.39–42.
5. Мамлиева, А.В. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // НефтеГазоХимия.– 2020.– №1.– С.30–33.
6. Мамлиева, А.В. Вклад научной школы академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова в химию гетеролитических превращений 1,3-диоксациклоалканов / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // История и педагогика естествознания.– 2020.– №2.– С.45–49.
7. Михайлова, Н.Н., Превращения циклических ацеталей под действием карбенов различного строения / Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, С.Ю. Шавшукова, А.А. Богомазова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2021.– №3–4.– С.21–26.

- 13 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

8. Мамлиева, А.В. Карбо- и гетероциклические соединения на основе олефинов и диенов нефтехимии: получение, превращения, применение / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова // Материалы Всеросс. конф. молодых уч. «Химия и технология гетероциклических соединений».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2017.– С.197–198.
9. Мамлиева, А.В. Становление и развитие химии и технологии гетероциклов в УНИ–УГНТУ под руководством Д.Л. Рахманкулова / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова // Материалы Всеросс. конф. молодых уч. «Химия и технология гетероциклических соединений».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2017.– С.198–199.
10. Мамлиева, А.В. Вклад Д.Л. Рахманкулова и его учеников в усовершенствование способов получения 1,3-диоксациклоалканов / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова // Материалы XV Междунар. науч. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2017.– С.5–6.
11. Мамлиева, А.В. Химия циклических ацеталей в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова и его учеников / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, Л.Г. Сергеева // Сб. науч. трудов «Органический синтез и нефтехимия в УГНТУ».– Уфа: Изд-во «Башк. энцикл.», 2018.– С.33–50.
12. Мамлиева, А.В. Развитие основных методов получения циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова // Материалы Междунар. науч. конф. «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2018.– С.80–82.

13. Mamlieva, A.V. Prince's reaction: the investigations of D.L. Rakhmankulov in the field of condensation of olefins with formaldehyde / A.V. Mamlieva, V.V. Sokolova, N.N. Mihajlova // Материалы 69-й науч.-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018.– С.570.
14. Mamlieva, A.V., Synthesis and application of corrosion inhibitors based on cyclic acetals and heteroatomic cyclic acetals / A.V. Mamlieva, N.N. Mihajlova, F.N. Latypova // Междунар. науч. конф. «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет».– Пермь, 2018.– С. 216.
15. Мамлиева, А.В. Исследования ингибиторов коррозии в школах Уфимского нефтяного института / Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, А.В. Мамлиева, А.А. Богомазова // Материалы XXXII Междунар. науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2019».– Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019.– С.121–123.
16. Мамлиева, А.В. Изучение гетеролитических реакций научной школой академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова/ А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова // Материалы XXXIII Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020».– Уфа: Изд-во «Восточная печать», 2020.– С.182–184.
17. Мамлиева, А.В. Основоположники Научно-исследовательского института тонкого органического синтеза – центра создания реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов для различных отраслей ТЭК Республики Башкортостан / А.В. Мамлиева, Ф.Н. Латыпова, О.Ф. Булатова // Российское нефтяное дело: история, настоящее, будущее: Сборник трудов.– М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2021.– С.50–56.
18. Мамлиева, А.В. Развитие реакции карбенирования в научной школе Д.Л. Рахманкулова / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы докладов VI Всерос. (заочной) молодежной конф.– Уфа: РИЦ БашГУ, 2021.– С.96–98.
19. Михайлова, Н.Н. Добавки для буровых растворов на основе замещенных циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Матер. VIII Междунар. (XVI Всероссийской) научно-практ. конф. «Нефтепромысловая химия».– М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2021.– С.15–17.
20. Мамлиева, А.В. Успехи и достижения научной школы академика АН Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова в области нефтепромысловой химии / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Сборник тезисов докладов XI Междунар. научно-практ. конф. «Практические аспекты нефтепромысловой химии».– Уфа: Фонд поддержки и развития науки РБ.– 2021.– С.94–96.