

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

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**

Специальности:

5.6.6. История науки и техники

1.4.12. Нефтехимия (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Михайлова Наталья Николаевна

кандидат химических наук, доцент.

Научный консультант:

Шавшукова Светлана Юрьевна

доктор технических наук.

Уфа 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1	
Этапы становления и развития научных исследований в УГНТУ под руководством Д.Л. Рахманкулова.....	
	10
1.1 Развитие кафедры «Общая и аналитическая химия».....	10
1.2 Создание КНТП «Реактив» и НПО «Реактив» .....	17
1.3 Организация НИИ ТОС и НИИ «Реактив».....	20
1.4 Организация диссертационного совета, издательства «Реактив», Башкирского химического журнала, участие в создании АН РБ.....	24
Выводы по главе 1	27
Глава 2	
Основные направления исследований научной школы в области органического синтеза и нефтехимии.....	
	28
2.1 Гомолитические реакции циклических ацеталей.....	28
2.1.1 Замещение атома водорода на галоген.....	28
2.1.2 Гомолитическая изомеризация ацеталей и их гетероаналогов..	34
2.1.3 Теломеризация непредельных соединений ацетальями, их гетероаналогами и ортоэфирами.....	47
2.2 Гетеролитические реакции циклических ацеталей.....	53
2.2.1. Гидролиз.....	53
2.2.2 Алкоголиз.....	54
2.2.3 Реакции 1,3-диоксацикланов с тиолами и сероводородом.....	55
2.2.4 Эфирилиз.....	56
2.2.5 Реакции переацетализации и обмена.....	57
2.2.6 Кремниевые аналоги циклических ацеталей.....	59
2.2.7 Влияние микроволнового излучения на реакции.....	62

2.3 Ион-радикальные реакции циклических ацеталей.....	63
2.4 Реакции циклически ацеталей с карбенами различного строения.....	72
Выводы по главе 2	80
Глава 3	
Основные направления практического применения синтезированных соединений.....	81
3.1 Ингибиторы коррозии.....	81
3.2 Реагенты для флотации углей.....	86
3.3 Реагенты для нефтепромысловой химии.....	87
3.4 Гербициды и другие средства защиты растений.....	91
Выводы по главе 3	95
Глава 4	
Развитие идей, направлений и методов исследований учениками профессора Д.Л. Рахманкулова в 2010–2020 гг. ....	96
Выводы по главе 4	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	108
СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	109
ЛИТЕРАТУРА.....	110

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 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 «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 перспективных 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 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.

## ГЛАВА 1

### ЭТАПЫ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УГНТУ ПОД РУКОВОДСТВОМ Д.Л. РАХМАНКУЛОВА

#### 1.1 Развитие кафедры «Общая и аналитическая химия» под руководством Д.Л. Рахманкулова

После окончания в 1962 г. Уфимского нефтяного института (УНИ) Д.Л. Рахманкулов читал курс по органическому синтезу в Уфимском нефтяном техникуме. В 1965 г. он поступил в заочную аспирантуру Московского института нефтехимической и газовой промышленности имени И.М. Губкина, которую окончил в 1968 г. с защитой кандидатской диссертации «Исследования в области получения 2-фенилбутадиена-1,3 по реакции Принса» (научный руководитель академик В.И. Исагулянц) [1]. В том же году Д.Л. Рахманкулов начал работать в УНИ сначала в должности старшего преподавателя, а затем доцента кафедры общей и аналитической химии (ОАХ). В 1971 г. он стал заведующим кафедрой ОАХ.

В это время на кафедре работало 27 штатных сотрудников по учебной работе (из них 6 кандидатов наук) и 14 человек по научно-исследовательскому сектору. Через несколько лет число сотрудников по научно-исследовательскому сектору увеличилось вдвое, увеличилось число кандидатов наук (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав кафедры ОАХ

Учебный год	По учебной работе: всего/из них кандидатов наук	По научно- исследовательскому сектору: всего/из них кандидатов наук
1972–1973	27/6	14/0
1973–1974	30/6	24/1
1974–1975	29/9	21/3
1975–1976	25/8	30/3
1976–1977	25/9	35/5
1977–1978	25/10	28/7

В 1975 г. Д.Л. Рахманкулов защитил докторскую диссертацию на тему: «Синтез, некоторые превращения и свойства 1,3-диоксацикланов» (научный консультант академик АН Арм. ССР, д.х.н., проф. В.И. Исагулянц).

Кафедра ОАХ осуществляла учебную, методическую, научную и исследовательскую работу. Научно-исследовательской деятельности преподавателей и сотрудников кафедры Д.Л. Рахманкулов придавал большое значение и активно привлекал к ней студентов. Сотрудники кафедры взаимодействовали с промышленными предприятиями по ряду научных направлений, например, по вопросам синтеза ингибиторов коррозии, разрабатывали методы получения биологически активных соединений на основе доступного нефтехимического сырья. Ежегодно росло число научных разработок, подтвержденных авторским свидетельством, результативность от применения которых достигала миллионов рублей.

Научная деятельность сотрудников кафедры была направлена на решение следующих фундаментальных и прикладных задач: изучение механизма и создание технологий получения гетероциклических соединений; изучение процессов жидкофазного окисления углеводов; разработка полимерных материалов на основе продуктов нефтехимических производств; разработка ингибиторов коррозии и лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты.

В 1971 г. завершились лабораторные исследования по поиску растворителя, который мог бы заменить бутилацетат. В результате, было организовано полупромышленное производство 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) из изопропилена и формальдегида на катализаторе КУ-2. ДМД прошел технико-экономическую экспертизу на заводах объединения «Союзкраска». На выпускающем лакокрасочные материалы Челябинском заводе была доказана рентабельность использования полученного растворителя, эффект от использования одной тонны ДМД составил 311 тыс. руб. Применение ДМД на нефтехимическом предприятии в г. Ярославле позволило получить экономический эффект в 1,21 млн руб. (1974 г.) [1].

Масштабным направлением исследований 1970-е гг. под руководством Д.Л. Рахманкулова являлась разработка способов синтеза, изучение структуры, химических свойств, механизмов реакций и возможностей использования в промышленности 1,3-диоксациклоалканов. Одна из первых была выполнена кандидатская диссертация С.С. Злотского, посвященная изучению влияния строения замещенных 1,3-диоксанов на химическую активность и превращения их в инициируемых свободно-радикальных реакциях, а также разработке новых методов получения перспективных моно- и полифункциональных соединений на основе 1,3-диоксациклоалканов.

С 1974 г. на кафедре ОАХ проводились исследования в рамках программ научных исследований Академии наук СССР, Министерств химической промышленности и нефтехимической промышленности СССР.

В 1975 г. по предложению Д.Л. Рахманкулова лакокрасочное предприятие в г. Загорск вместо нерентабельного и дорогого этилацетата начало использовать растворитель для нитроэмалей разных марок, вырабатываемый на базе этилацетатной фракции, которая ранее являлась отходом, образующимся в технологических процессах. Данная замена не повлияла на свойства лакокрасочных продуктов, но позволила получить экономический эффект в 711 тыс. руб.

Результаты научных исследований сотрудников кафедры ОАХ подтверждались авторскими свидетельствами. Например, только в 1975 г. сотрудники кафедры ОАХ получили 35 авторских свидетельств. С.С. Злотский и Н.Е. Максимова стали лауреатами Всесоюзного конкурса молодых изобретателей. В этом же году защитили диссертации сотрудники кафедры В.Н. Узикова и В.П. Нянов.

В.Н. Узикова исследовала влияние строения 1,3-диоксациклоалканов на скорость и направление жидкофазных гомолитических реакций присоединения и замещения, а также разрабатывала новые методы получения ценных соединений на основе циклических ацеталей [2].

Работа В.П. Наянова являлась составной частью масштабных исследований в области гомолитических превращений 1,3-диоксациклоалканов и была посвящена изучению радикальной теломеризации этилена простейшими кислородсодержащими гетероциклами, являющимися доступными продуктами нефтехимического синтеза. В результате радикальной теломеризации получали замещенные 1,3-диоксациклоалканы и их производные, труднодоступные иными методами [3].

В 1976 г. научные достижения сотрудников кафедры по теме: «1,3-Диоксацикланы, получение, свойства, применение» демонстрировались на выставке достижений народного хозяйства. За создание методик получения и изучение превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов, применяемых в качестве растворителей и пластификаторов, ингибиторов коррозии и флотореагентов, в составе лакокрасочных смесей, группа ученых, среди которых Д.Л. Рахманкулов, У.Б. Имашев, С.С. Злотский и Н.Е. Максимова, была награждена серебряной и тремя бронзовыми медалями и дипломами, а в 1977 г. Д.Л. Рахманкулов и А.М. Сыркин были награждены грамотой Всесоюзного правления ВХО им. Д.И. Менделеева.

В этот период на кафедре ОАХ были разработаны способы переработки отходов нефтехимических производств; определена взаимосвязь между строением и растворяющей пленкообразующей и пластифицирующей способностью соединений класса циклических ацеталей, что дало возможность создать технологии изготовления продуктов, заменяющие натуральные аналоги.

В соответствии с приказом Минхимпрома и Министерства высшего и среднего специального образования СССР в 1976 г. при кафедре ОАХ была создана научная лаборатория для разработки новых эффективных составов лаков и красок. Главной задачей работы лаборатории 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, но также продолжил вести научную работу на кафедре ОАХ.

В 1970 – 1980-х гг. на кафедре проводились масштабные исследования в области химии и технологии кислородсодержащих гетероциклических соединений, в частности, исследование механизма и кинетики гетеро- и гомолитических превращений аналогов алканов и циклоалканов. По данной тематике в 1978–1983 гг. защитили кандидатские диссертации М.М. Самирханов, Б.М. Брудник, О.Б. Чалова, Д.М. Куковицкий, Е.П. Недогрей, Л.З. Рольник, А.В. Гермаш.

Работа М.М. Самирханова была посвящена исследованию особенностей радикально-цепной изомеризации 1,3-диоксанов с 5-оксиметил- и 5-алкоксиметильными группами, изучению кинетики и механизма превращений циклических ацеталей в среде полигалоидалканов, установлению влияния строения реагентов и условий проведения процесса на реакционную способность и направление превращений, а также разработке эффективных методов получения сложных эфиров галоидгидринов [4].

Б.М. Брудник исследовал процессы озонолиза ацеталей и их производных в жидкой фазе [5].

О.Б. Чаловой разработаны оригинальные методы синтеза 2-алкокси-1,3-диоксацикланов из доступных 1,3-диоксацикланов, гликолей, формамида, спиртов, ацетонитрила [6].

Диссертация Д.М. Куковицкого была посвящена ион-радикальным реакциям 1,3-дигетероаналогов циклоалканов [7].

Е.П. Недогрей разработаны методы синтеза кремнийорганических ацеталей на основе доступного нефтехимического сырья, изучены кислотно-катализируемые превращения кремниевых аналогов циклических ацеталей, описаны их спектральные характеристики [8].

Л.З. Рольник установлены общие закономерности жидкофазного радикального галогенирования ацеталей и ортоэфиров, определен стадийный механизм реакций, изучено влияние строения исходных реагентов и условий реакций на направление гомолитического галогенирования кислородсодержащих гетероциклов [9].

А.В. Гермашем исследованы процессы радикальной теломеризации этилена и пропилена и гомолитического присоединения олефинов к 1,3-дигетероциклопентанам [10].

В 1984 г. В.В. Зорин защитил диссертацию на тему: «Радикальные и ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов циклоалканов и родственных соединений» [11].

Кроме приведенных выше, в 1980-х гг. на кафедре ОАХ проводились исследования:

- по изучению способов выделения 2,5-дихлорфенолята натрия из продуктов омыления трихлорбензола для определения воздействия технологических агентов на реакции карбоксилирования крезолов натрия в твердой фазе;

- по воздействию различных растворителей на реакцию карбоксилирования резорцина до 2,6-диоксибензойной кислоты;

- по получению октилового, гептилового, бутилового, гексилового, амилового, нонилового, децилового эфиров  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот фракции  $C_{11}-C_{19}$ , которые в последующем использовались как пластификаторы в композициях изоляционных пластиков для защиты покрытий кабельных обшивок, поливинилхлоридных лент, а также для изоляции оболочек кабеля и проводов;

- по разработке метода синтеза соединений, обладающих бактерицидными свойствами на основе дихлорпропановой фракции и кубовых остатков нефтехимических производств.

В 1986 – 1987 гг. защитили кандидатские диссертации Л.Г. Кулак, Е.В. Пастушенко.

Л.Г. Кулак изучен состав продуктов низкотемпературного озонирования циклических ацеталей и ортоэфиров, детализирован механизм взаимодействия озона с ацетальями, предложены препаративные методики синтеза сложных моноэфиров гликолей, базирующихся на реакции озонирования циклических ацеталей [12].

Е.В. Пастушенко установлены общие закономерности гомолитических превращений ортоэфиров и их аналогов, разработаны методы гомолитического галогенирования ортоэфиров, окисления их и присоединения по кратным углерод–углеродным связям [13].

Р.С. Мусавириным исследованы основные закономерности реакций ацеталей, ортоэфиров с хлор-, алкокси-, ацетокси-, алкилтио- и винилсиланами. Разработаны на их основе методы синтеза 1,3-диокса-2-силациклоалканов, смешанных ациклических ацеталей и ортоэфиров, монотиоацеталей, ненасыщенных сульфидов, три(алкилтио)метанов,  $\alpha$ -хлорэфиров,  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров циклоалкенилалкиловых кислот,  $\alpha$ -метилованных ненасыщенных кетонов, эфиров и 1,3-диоксациклоалканов, содержащих углеводородный радикал с триметилоилильной группой и других производных, играющих важную роль в органическом синтезе [14].

В 1990-х гг. были разработаны методы повышения эффективности синтеза полифункциональных циклических ацеталей, в состав которых входит диоксолановый фрагмент. Изучены их физические и химические свойства, направления применения. Разработаны эффективные методы синтеза 4-хлорметил- и 4-гидроксометил-1,3-диоксоланов в условиях межфазного катализа (МФК). Исследована активность ряда межфазных катализаторов. Получены дигалоидметильные производные 1,3-диоксациклоалканов.

В 1994 г. А.Т. Чанышева защитила диссертацию, в которой были рассмотрены эффективные способы получения 4-бромметил-1,3-диоксолана, а также исследованы его превращения в условиях межфазного катализа с целью определения свойств и областей применения полученных соединений [15].

В 1997 г. диссертацию защитил И.М.Сафаров, работа которого посвящена исследованию основных закономерностей протекания реакции Принса в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК), где в качестве олефинов использовались  $\alpha$ -метилстирол, 2,3-диметилбутен-2, циклогексен, 1-метилциклогексен, аллилацетат и аллилхлорид. Впервые было найдено, что  $\alpha$ -олефины взаимодействуют в ТФУК с формальдегидом и его гомологами с образованием ди- и тетрагидрофуранов [16].

А.И. Рахманкулов защитил диссертацию в 1998 г. Им были исследованы реакции циклических ацеталей с метиловым эфиром диазоуксусной кислоты в присутствии кислотных и металлокомплексных катализаторов [17].

В 2003 г. свою диссертацию представила С.Ю. Шавшукова. Диссертация была посвящена изучению влияния микроволнового излучения на химические процессы [18].

## **1.2 Создание КНТП «Реактив» и НПО «Реактив»**

### **под руководством Д.Л. Рахманкулова**

В 1977 г. Д.Л. Рахманкулов был назначен проректором по научной работе УНИ (согласно приказу Министерства высшего и среднего специального образования РСФСР № 75-4). Находясь в этой должности в период с 1977 по 1986 гг. Д.Л. Рахманкулов ориентировал научно-исследовательскую деятельность института на решение актуальных задач науки и техники в соответствии с запросами экономики.

В 1982 г. Д.Л. Рахманкуловым была создана комплексная научно-техническая программа (КНТП) «Реактив», организационная структура представлена на Рисунке 1. Деятельность КНТП была направлена на получение реактивов, реагентов и малотоннажных химических продуктов, в том числе с целью импортозамещения. В рамках программы «Реактив» было создано экспериментальное опытное производство по созданию химических реагентов и реактивов в небольших объемах «Уфареактив», организовано научно-производственное объединение «Реактив».

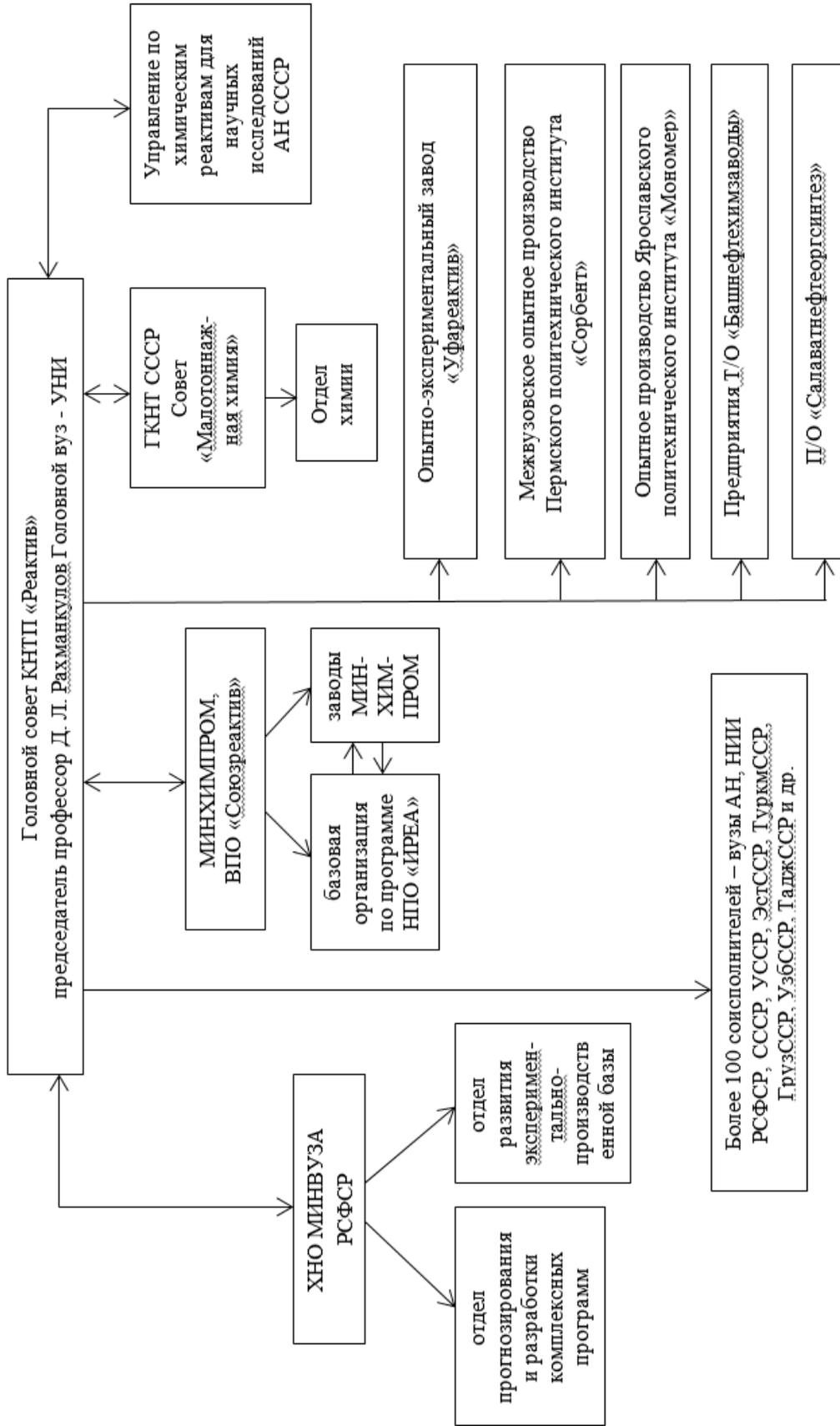


Рисунок 1 – Структура КНТП «Реактив»

Для решения задач программы были созданы отраслевые лаборатории:

– лаборатория лакокрасочных материалов на основе нефтехимических продуктов, деятельность которой была направлена на получение активных добавок для полимерных покрытий, компонентов эпоксидных смол, пластификаторов, растворителей, поверхностно-активных и пленкообразующих веществ на базе нефтехимических материалов, а также разработку технических условий для продуктов, входящих в лакокрасочные композиции;

– лаборатория нефтехимического сырья, созданная для получения высокочистых парафинов, используемых в производстве аэрозолей, пеномоющих средств, полирующих и инсектицидных препаратов;

– лаборатория органических реактивов на основе нефтехимического сырья, ориентированная на разработку и создание технологии получения высокочистых реактивов улучшенного качества. Деятельность КНТП «Реактив» включала разработку и получение реактивов, а также поставку готовой продукции потребителям с целью обеспечения отраслевых лабораторий химическими реактивами, реагентами для аналитической химии, биохимии, материалами для спектроскопии, хроматографии, ионообменными смолами, люминофорами, реагентами многоцелевого назначения. На новые полученные реактивы утверждались ТУ. В Таблице 2 представлены некоторые результаты деятельности КНТП «Реактив».

В 1990 г. в лабораториях одиннадцати вузов, совместно работающих по КНТП, созданы технологии получения более 1200 химических реактивов. Среди полученных реактивов: гетероциклические, элементоорганические, ароматические соединения с различными функциональными группами, простые и сложные эфиры, насыщенные одно- и многоатомные спирты, ацетоны, ортоэфиры, оксазолидины, оксатиоланы, амиды, амины, тиоэфиры, галогенорганические соединения, альдегиды, алифатические diaзосоединения и производные на их основе, адамантаны и их производные, циклические и линейные ацетали и их аналоги. Полученные неорганические реактивы: ионообменные соединения, реактивы для колоночной хроматографии и

поглощения газов, для очистки радиоактивных сточных вод и др. Полученные соединения входили в состав аналитических реактивов общелабораторного назначения, в состав хроматографических и ионообменных материалов, люминофоров, ингибиторов коррозии, пластификаторов, добавок и присадок к маслам, гербицидов, фунгицидов, люминисцентных реагентов, полупроводников и т. д.

Таблица 2 – 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	–

В итоге исследований по комплексной научно-технической программе «Реактив» исполнителями в период с 1982 по 1995 гг. созданы технологии получения более 20 тыс. химреактивов (включая разработки НИИ ТОС).

### 1.3 Организация НИИ ТОС и НИИ «Реактив»

В 1991 г. по инициативе Д.Л. Рахманкулова в г. Уфа был создан Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза (НИИ ТОС), включающий ряд лабораторий (Таблица 3).

Таблица 3 – Лаборатории НИИ ТОС 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

После проведения в 1993 г. выставки-семинара французской фирмы «Prolabo» в НИИ ТОС появилось новое направление исследований по влиянию микроволнового излучения на протекание химических реакций [19–24].

В НИИ ТОС в рамках научной школы акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в исследовательских лабораториях член-корр. АН РБ В.В. Зорина, проф. С.С. Злотского, д.х.н. Р.С. Мусавирова изучались радикальные, ион-радикальные и окислительно-восстановительные жидкофазные превращения гетероциклических соединений.

11 Декабря 1996 г. произошло слияние ГИЦ «Реактив» и НИИ ТОС в научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИ «Реактив»). Научная деятельность НИИ «Реактив» включала в себя следующие направления:

- исследование структуры и химических свойств органических веществ и установление взаимосвязи строения с их реакционной способностью;
- синтез и реализация химических веществ, производимых в небольших количествах и веществ, имеющих марку «х.ч.»;
- исследования влияния микроволнового, инфракрасного, ультрафиолетового, радиационного и ультразвукового излучения на протекание химических реакций и получаемые продукты;
- исследования по созданию нетрадиционных источников химических материалов и топлива;
- исследования по истории возникновения, становления и развития предприятий топливно-энергетического и химико-технологического комплексов.

Среди разработанных в НИИ «Реактив» малотоннажных продуктов биостимуляторы для пчеловодства, рыбного хозяйств, животноводства, анестезирующие и антигельминтные препараты, получившие подтверждение Ветфармкомитета РФ, новые реагенты для флотации углей, золота, серебра, платины, редких и рассеянных элементов, реагенты для современной полиграфии, ингибиторы коррозии для защиты металлов в агрессивных средах, стандартные образцы, стандарт-титры, фазы для хроматографии, смазки для высоковакуумной техники, покрытия для защиты от радиации и других излучений, компактные индикаторы дозы облучения, высокоэффективные пластификаторы, реагенты для оптоволоконной техники.

За время своего существования НИИ «Реактив» внедрил в производство более 200 технологий получения малотоннажных химических продуктов.

Работы в области исследований химии циклических ацеталей и их гетероаналогов легли в основу создания уникальной научной школы «Химия и технология линейных и циклических ацеталей и их S-, N-, Si-содержащих аналогов», основателем и руководителем которой по праву является проф. Д.Л. Рахманкулов.

Основные направления научной школы:

- синтез O-, S-, N- и Si-содержащих гетероциклов из доступного нефтехимического сырья;
- исследование механизма, кинетики образования 1,3-дигетерациклоалканов и их производных;
- функционализация и трансформация насыщенных гетероциклов в полифункциональные реагенты;
- определение взаимосвязи строения насыщенных гетероциклов с их реакционной способностью с целью прогнозирования их поведения в различных превращениях;
- изучение путей использования насыщенных гетероциклов и их производных в различных отраслях промышленности: экология и рациональное природопользование, космические и авиационные технологии, новые материалы и химические технологии, энергосберегающие технологии, ядерная энергетика;
- разработка эффективных органических антикоррозионных агентов;
- синтез и прогноз биологической активности различных соединений, и их применение в медицинских целях;
- определение влияния различных видов излучения (ультразвука, микроволн) на органические молекулы и исследования возможностей применения излучения в органическом синтезе.

Важнейшие достижения научной школы:

1. Разработаны технологии получения циклических и линейных ацеталей, их гетероаналогов. Изучена их реакционная способность, строение, физические и химические характеристики.
2. Определены важнейшие пути протекания радикальных, ионных и ион-радикальных жидкофазных превращений циклических ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов. Установлен механизм процессов, определены абсолютные и относительные константы скоростей элементарных реакций, выявлена связь строения реагентов с реакционной способностью.
3. Определены способы синтеза кремниевых аналогов циклических ацеталей, проведено изучение взаимодействия циклических ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов с кремнийорганическими соединениями, предложены области их применения.
4. Исследованы новые способы интенсификации химических превращений под воздействием электромагнитного излучения (микроволны, ультразвук).
5. Исследована биологическая активность линейных ацеталей, 1,3-дигетероциклоалканов, их кремнийсодержащих аналогов и других гетероциклических соединений.
6. Показана эффективность применения производных циклических ацеталей в качестве ингибиторов коррозии металлов в агрессивных средах; определен механизм их защитного воздействия.

Более детальное изложение фундаментальных исследований в научной школе Д.Л. Рахманкулова приведено в нижеследующих главах настоящей работы.

#### **1.4 Организация диссертационного совета, издательства «Реактив», Башкирского химического журнала, участие в создании АН РБ**

В 1989 г. в целях оперативного обеспечения информацией научных учреждений, учебных заведений и промышленных предприятий коллективом объединенного редакционно-издательского отдела ГИЦ «Реактив» и НИИ ТОС

под руководством Д.Л. Рахманкулова начал издаваться рекламно-информационный журнал «РИОР»: «Реактивы: информация, объявления, реклама».

В 1992 г. Д.Л. Рахманкулов обратился в Президиум АН РБ с предложением учредить периодический научный химический журнал. В 1993 г. был заключен учредительский договор между Госкомвузом РФ, Президиумом АН РБ, Союзом химиков РБ им. Д.И. Менделеева, ГИЦ «Реактив», НИИ ТОС и Институтом нефтехимии и катализа на издание Башкирского химического журнала (БХЖ).

В настоящее время Башкирский химический журнал остается авторитетным печатным изданием, публикуя статьи по проблемам органической химии, нефтехимии и смежных с ними фундаментальных и прикладных наук. Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук. С 2008 г. журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

В 1994 г. Д.Л. Рахманкулов для обеспечения запроса науки и экономики организовал Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив».

Большой объем проводившихся в Республике Башкортостан научных исследований в области органической химии и нефтехимии, значительное количество аспирантов и молодых ученых, проявлявших интерес к исследованиям в этих науках, высокий профессиональный уровень и достаточный контингент докторов наук по соответствующим отраслям в нашей республике – все это создало предпосылки для организации специализированного совета по защите диссертаций Д 063.09.01 в Уфимском нефтяном институте.

Такой совет был образован приказом ректора УНИ А.И. Спивака № 83-І от 25.12.1980 г. на основании приказа председателя ВАК СССР №564-В от 01.12.1980 г. Председателем Совета был утвержден проф. Д.Л. Рахманкулов, ученым секретарем проф. Р.Б. Валитов. В утвержденном перечне специальностей, по которым совету было разрешено принимать к защите диссертации, значились:

05.17.07 – химическая технология топлива и газа и 02.00.13 – химия нефти и нефтехимический синтез.

Позже на основании приказа ректора УНИ от 09.06.1986 № 57-I и на основании приказа председателя ВАК СССР специализированному совету Д 063.09.01 (в настоящее время Д 212.289.01) было разрешено ходатайствовать о присуждении ученой степени доктора химических наук и доктора технических наук по специальностям: 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.13 – Нефтехимия. Затем на основании приказа ректора УГНТУ № 116–I от 18.11.1996 г. и на основании приказа председателя ВАК РФ № 658/1455 от 18.10.1996 г. в перечень специальностей была введена 07.00.10 – История науки и техники.

В 1979 – 1992 гг. Д.Л. Рахманкулов возглавлял Республиканское правление ВХО им. Д.И. Менделеева [9], которое, делегировав полномочия членам учредительного совета Д.Л. Рахманкулову и Р.Н. Гимаеву, приняло активное участие в создании Академии наук Республики Башкортостан (АН РБ) – высшего научного учреждения нашей республики.

Академия наук Республики Башкортостан была учреждена в начале 1991 г. Указом Президиума Верховного Совета Башкирской АССР. Д.Л. Рахманкулов принял активное участие в формировании организационной структуры и Устава АН РБ, в определение приоритетных научных направлений отделения химико-технологических наук. Он был академиком-секретарем этого отделения и членом президиума АН РБ. Д.Л. Рахманкулов многократно выступал на заседаниях отделения и президиума с докладами по приоритетным направлениям науки и техники, таким как альтернативные источники углеводородов, интенсификация химико-технологических процессов под воздействием микроволнового излучения и др.

## Выводы по главе 1

Таким образом, среди итогов деятельности проф. Д.Л. Рахманкулов в 1970-2008 гг. можно выделить:

- фундаментальные исследования научной школы по химии и технологии циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов, которые продолжают развиваться в настоящее время;

- создание химических реактивов и реагентов для различных отраслей промышленности;

- формирование и координация деятельности КНТП «Реактив», организация международных симпозиумов, конференций, выставок;

- создание НИИ ТОС, НИИ «Реактив»;

- создание издательства научно-технической литературы «Реактив» и Башкирского химического журнала;

- формирование научного направления исследований в области истории науки и техники;

- создание диссертационного совета Д 212.289.01;

- участие в создании Академии наук Республики Башкортостан.

## ГЛАВА 2

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ

Д.Л. РАХМАНКУЛОВА

## В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И НЕФТЕХИМИИ

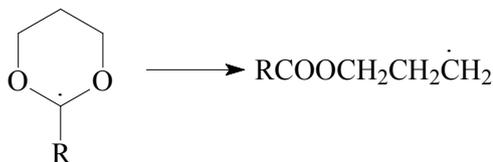
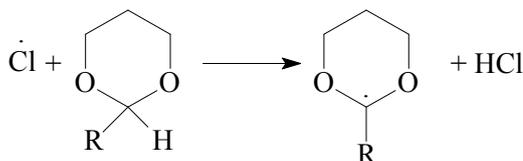
## 2.1 Гомолитические реакции циклических ацеталей

## 2.1.1 Замещение атома водорода на галоген

Реакции замещения в научной школе Д.Л. Рахманкулова изучались С.С. Злотским, Ш.М. Самирхановым, У.Б. Имашевым, Е.В. Пастушенко и др.

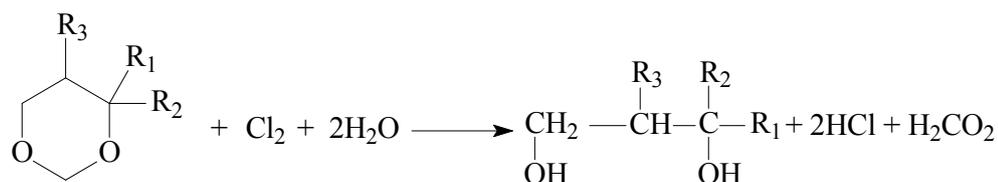
С.С. Злотским рассмотрено жидкофазное хлорирование 1,3-диоксанов, инициируемое перекисями и диазосоединениями, а также хлорирование 1,3-диоксанов в водной среде.

Жидкофазное взаимодействие 1,3-диоксанов с хлором можно представить в виде схемы:



Отсутствие 2-хлорзамещенных ацеталей объясняется тем, что 1,3-диоксанный радикал не взаимодействует с молекулой хлора из-за полярных факторов. Переходное состояние в этом элементарном акте теоретически должно реализовываться с положительным зарядом на втором атоме углерода кольца. Однако это энергетически невыгодно, так как атомы кислорода цикла также создают пониженную электронную плотность на ацетальном углероде. В то же время малополярный растворитель ( $\text{CCl}_4$ ) не способен понизить энергию образования за счет сольватации.

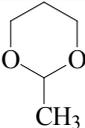
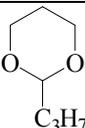
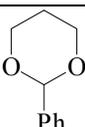
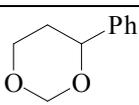
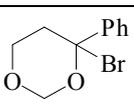
В водной среде в присутствии каталитических количеств щелочи формали реагируют с хлором с образованием соответствующих диолов-1,3:



В исследованиях С.С. Злотского осуществлялось бромирование замещенных 1,3-диоксанов N-бромсукцинимидом (НБС), а также ионная реакция с диоксандибромидом.

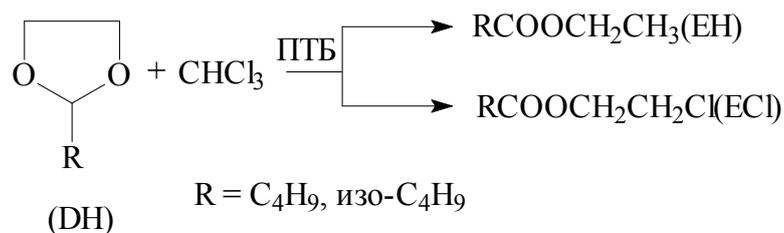
В ходе иницирования азо-изо-бутиронитрилом, либо световой радиацией взаимодействия НБС с 1,3-диоксанами в бензоле последние в зависимости от строения переходили в соответствующие 3-бромзамещенные сложные эфиры, либо бромдиоксаны-1,3 и бромкетоны (Таблица 4) [25].

Таблица 4 – Взаимодействие бензольных растворов 1,3-диоксанов с НБС под действием световой радиации

Ацеталь	Продукт реакции	Температура, °С	Выход, %
	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	50–55	29
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	30–35	68
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	35–40	68
	$\text{PhCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	30	87
		40	47

Ш.М. Самирхановым были изучены реакции 1,3-диоксациклоалканов в  $\text{CHCl}_3$ , которые инициировались ПТБ.

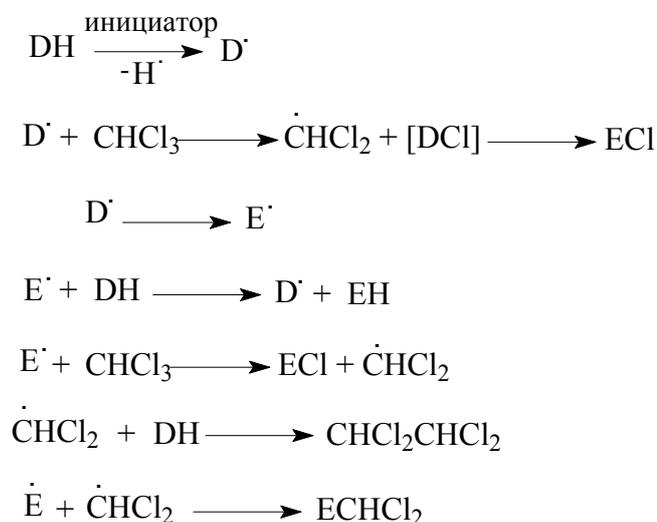
Превращения 2-изобутил- и 2-бутил-1,3-диоксоланов в присутствии  $\text{CHCl}_3$  при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  приводили к образованию изомерных эфиров (EH) и соответствующих 2-хлорэтилвалериатов (ECl):



Установлено, что начальная скорость образования продуктов линейно зависит от концентрации субстрата. Поэтому в лимитирующей стадии образования линейных продуктов участвовала одна молекула 1,3-диоксациклана, причем перегруппировка радикалов являлась быстрой реакцией.

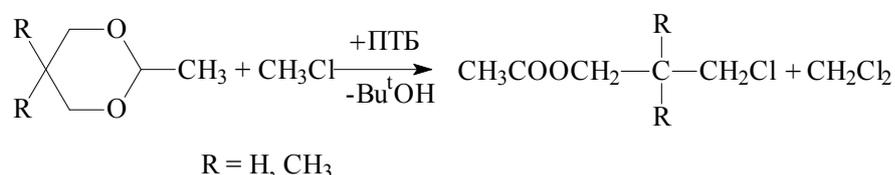
С увеличением концентрации  $\text{CHCl}_3$  скорость образования эфира становилась на порядок ниже скорости образования хлорэфира, которая в дальнейшем уже слабо зависила от увеличения концентрации хлорирующего агента.

В работе Ш.М. Самирханова отражена следующая схема превращения диоксоланов при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  в  $\text{CHCl}_3$ :



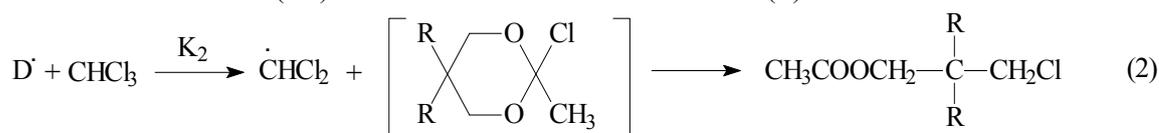
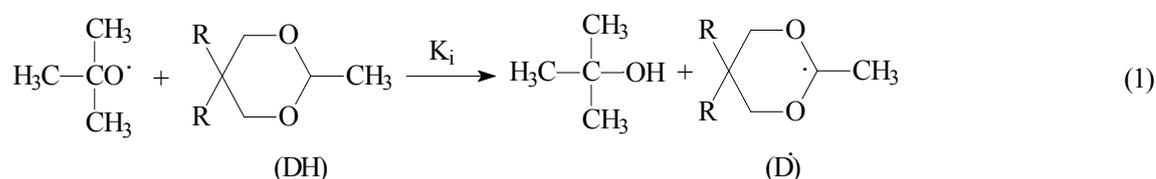
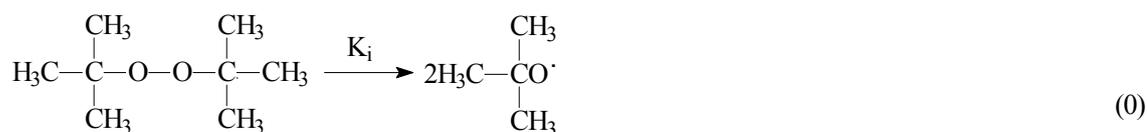
Высокая скорость бимолекулярной реакции отрыва атома хлора от  $\text{CHCl}_3$  циклическим радикалом  $\text{D}^\cdot$  объясняется как сравнительно низкой прочностью данной связи  $\text{C}-\text{Cl}$ , так и благоприятным для протекания данного акта сочетанием полярных факторов, так как циклический диалкоксиалкильный радикал обладает ярко выраженными нуклеофильными свойствами, что облегчает образование структуры с переносом заряда в переходном состоянии.

При изомеризации 2-метил- и 2,5,5-триметил-1,3-диоксанов в хлороформе были получены *трет*-бутанол, дихлорметан и соответствующие ацетаты 3-хлорпропанолов:



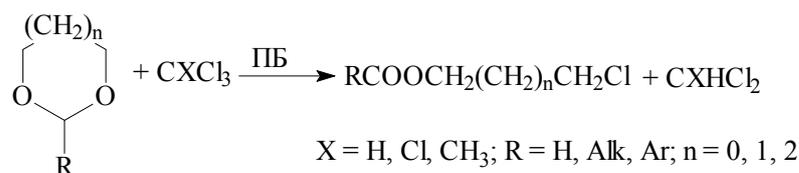
В изученных условиях в отсутствие инициатора хлорэфиры не образуются. Однако при использовании в качестве активной среды  $\text{CCl}_4$  в продуктах превращений пяти- и шестизвенных формалей идентифицированы гексахлорэтан и хлороформ. Изомеризация в  $\text{CCl}_4$  протекает быстрее, чем в  $\text{CHCl}_3$ .

Механизм реакции в диссертации Ш.М. Самирханова представлен следующим образом:



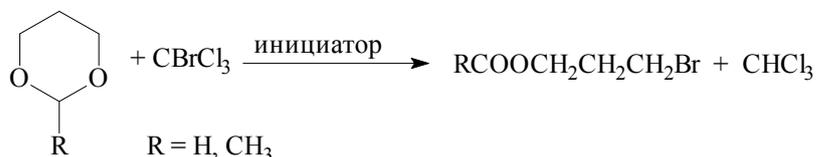
В результате исследований [26–30] было доказано, что 1,3-диоксан-2-ильные радикалы с большей скоростью отрывают атомы хлора, чем 1,3-диоксолан-2-ильные.

Также Ш.М. Самирхановым была изучена изомеризация 1,3-диоксацикланов в полихлоралканах, инициируемая перекисью бензоила. Так, при температуре 80 °С пяти-семизвенные ацетали в среде  $CXCl_3$  ( $X=H, Cl, CH_3$ ) переходят в хлорэфиры и при этом параллельно образуются  $CXHC l_2$ :



Установлено, что диоксоланы в 4–5 раз активнее диоксанов.

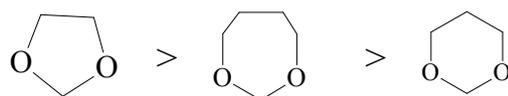
Ш.М. Самирхановым проводились исследования гомолитических прерращений 1,3-диоксацикланов в  $CBrCl_3$ ,  $CHBr_3$  и  $CH_2Br_2$ . Основными продуктами при 80 и 130 °С были соответствующие бромэфиры и хлороформ:



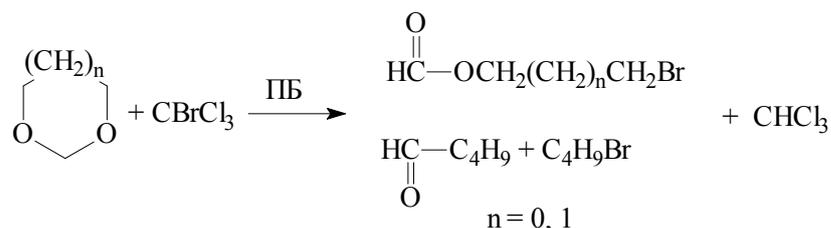
В присутствии перекиси бензоила продуктами являлись бромэфиры,  $CH_2Br_2$  и  $CH_3Br$ .

Установлено, что бромформ, как галоидирующий агент, в 4 раза активнее  $CCl_4$ , а последний сравним с дибромметаном. Хлороформ примерно на порядок уступает в активности бромформу. Отмеченные изменения в активности ацеталей связаны не с прочностью связи углерод-галоген в полигалогидметанах, а с реакционной способностью соответствующих галоидметильных радикалов. Для непосредственного определения влияния прочности связи углерод-галоген в полихлоралкане на направление гомолитического замещения, исследователем проводилась изомеризация 2-метил-1,3-диоксана и 2-бутил-1,3-диоксолана в смеси бром- и хлорметана. Продуктами реакции являлись бром и хлорэфиры.

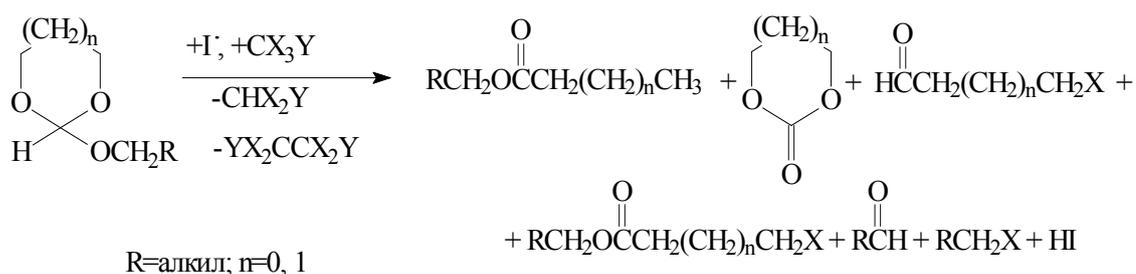
Результаты показали, что бром отрывается в  $\approx 5$  раз легче, чем хлор, если сравнить  $\text{CBrCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ , и в  $\approx 9-10$  раз легче при сравнении  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CCl}_4$ , причем последнее значение не зависит от строения 1,3-диоксациклоалк-2-ильного радикала. Установлено, что в реакции гомолитического замещения циклические формали по активности близки к циклическим ацеталам, и в зависимости от размера цикла 1,3-диоксацикланы располагаются в следующий ряд [26–28]:



У.Б. Имашев показал [31], что наряду с хлороформом, галоидирующими агентами могут быть другие полигалоидметаны. Бромтрихлорметан весьма активен по отношению к диалкоксиалкильным радикалам, и 1,3-диоксациклоалканы и дибутоксиметан с высокой селективностью превращаются в 3-бромалкил-формиаты, бутилформиат и бутилбромид соответственно:

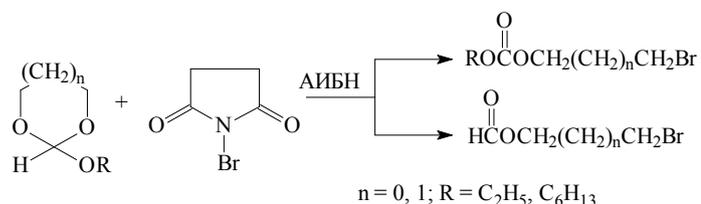


В работе [13] приводится исследование гомолитического замещения водорода на галоген в ортоэфирах. Так, в условиях радикального галогенирования циклических ортоэфиров в среде полигалогеналканов наряду с линейными и циклическими карбонатами, формиатами, альдегидами и алканами, образуются продукты взаимодействия ортоэфиров и активного растворителя – (галогеналкил)алкилкарбонаты, галогеналкилформиаты и галогеналканы:



Соотношение образующихся продуктов изменяется в сторону увеличения в 4–6 раз доли линейного галогеналкилкарбоната в сравнении с циклическим карбонатом. Е.В. Пастушенко установил, что галогеналкилкарбонаты образуются в основном из неустойчивого 2-галоген-2-алкокси-1,3-диоксациклоалкана, распад которого отличается от элиминирования 2-алкокси-1,3-диоксациклоалкил-2-ильного радикала. Изученное им влияние природы галоидирующего агента на скорость и направление радикальных превращений ортоэфиров показало, что в присутствии бромтрихлорметана, трибромметана и тетрахлорметана качественный состав образующихся из 2-гексилокси-1,3-диоксолана продуктов не изменяется. По галоидирующей активности бромтрихлорметан и тетрахлорметан близки и в два раза уступают трибромметану.

Использование N-бромсукцинимид в качестве бромлирующего агента позволило проводить реакции при более низких температурах (55 °С). В реакции, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты, образуются (бромалкил)алкилкарбонаты, бромалкилформиаты и альдегиды. При этом N-бромсукцинимид расходуется количественно, а бромкарбонаты образуются примерно в одинаковых количествах независимо от строения ортоэфира:



Радикальное хлорирование линейных и циклических ортоэфиров (55 °С) дихлоридобензолом ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}\cdot\text{Cl}_2$ ) и хлористым сульфурилом ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) приводит к селективному образованию соответствующих линейных и циклических карбонатов [13].

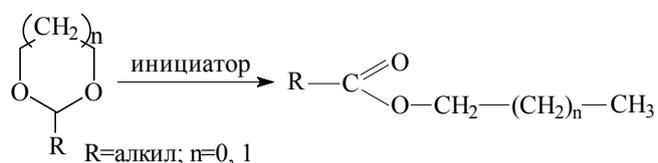
### 2.1.2 Гомолитическая изомеризация ацеталей и их гетероаналогов

Под действием С-, О- и N-концентрированных радикалов из циклических ацеталей образуются соответствующие радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, смежных с двумя либо одним гетероатомом [32, 33].

Селективность их образования определяется условиями, строением ацеталей и природой атакующих радикалов.

В работах В.В. Зорина, Э.Х. Кравца, Ш.М. Самирханова, Е.В. Пастушенко, С.М. Калашникова описаны различные методы использования циклических диалкоксиалкильных радикалов в органическом синтезе [32, 34].

Циклические ацетали и кетали в жидкой фазе под воздействием *трет*-бутоксильных радикалов, образующиеся в реакции разложения пероксида *трет*-бутила (ПТБ), переходят в изомерные карбонилсодержащие продукты. Установлено [34], что общей реакцией циклических ацеталей является гомолитическая изомеризация в сложные эфиры. Эта реакция была использована в качестве метода получения из различных полизамещенных 1,3-диоксациклоалканов сложных эфиров и их производных. Изомеризацию проводили при нагревании смеси ацетала и инициатора (пероксиды, диазосоединения и т. д.) в инертной атмосфере с последующим выделением целевого эфира и возвращением в реакционную зону непрореагировавшего ацетала:

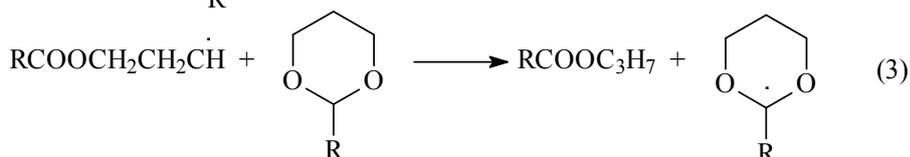
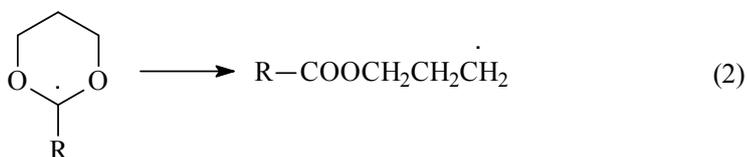
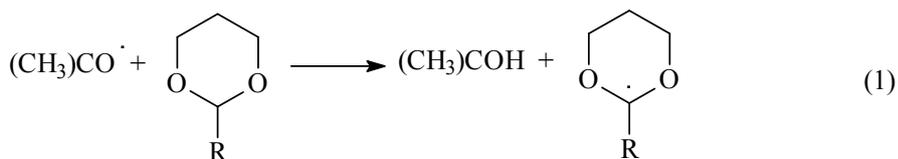
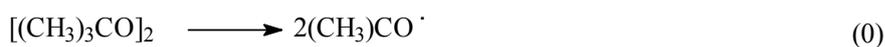


Теоретически данная реакция показывает внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, когда одна из спиртовых групп может восстановиться до углеводородной за счет окисления ацетальной функции в сложноэфирную. С целью определения механизма реакции гомолитической изомеризации была изучена кинетика образования продуктов [35–38].

Изомеризация 2-алкил-1,3-диоксанов (наиболее типичный пример) в соответствующие пропиловые эфиры, инициируемая донорами свободных радикалов, протекает как цепной неразветвленный процесс с квадратичным обрывом на линейных радикалах.

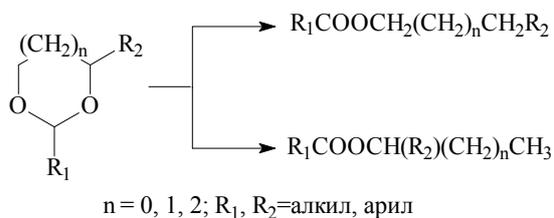


В температурном интервале 120–150 °С реакция протекает по следующему механизму [39]:



В спиро- и бициклических 1,3-диоксанах изомеризацию претерпевают один за другим оба цикла.

Асимметрические циклические ацетали – 2,4-дизамещенные 1,3-диоксацикланы могут образовывать сложные эфиры при изомеризации и различаться строением спиртовой части [40–42].

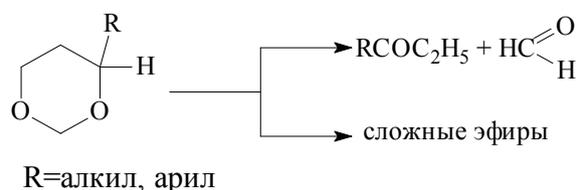


В работах [11, 43] рассматривались факторы, определяющие реакционную способность циклических ацеталей, кеталей и 2-алкокситетрагидропиранов в радикально-цепных реакциях. Для циклических ацеталей влияние структуры на

скорость изомеризации исследовалось наиболее подробно [35, 44]. Было найдено, что скорость образования изомерных формиатов существенно зависит от размеров кольца в циклических формалях.

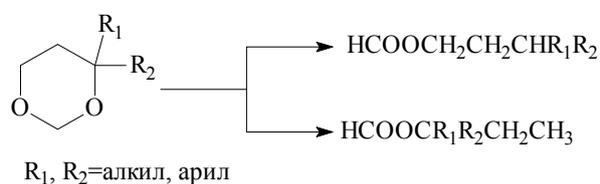
В случае изомеризации незамещенного 1,3-диоксана суммарный выход эфирных компонентов незначителен. Замена водорода при втором атоме цикла на углеводородный радикал увеличивает реакционную способность молекулы. Наиболее активными являются диоксаны с ароматическими заместителями (фенил-, фурил-).

В работе [25] показано, что 4-монозамещенные ацетали под действием ДТБ кроме эфирных материалов образуют низкомолекулярные оксосоединения:



Для 4,4-дизамещенных 1,3-диоксанов характерна изомеризация только в сложные эфиры.

Установлено, что присутствие в продуктах реакции формиатов, различающихся строением спиртовой части, вызваны, тем, что несимметричные молекулы 4-моно- и 4,4-дизамещенных 1,3-диоксанов изомеризуются с разрывом как  $C_{(6)}-O_{(1)}$ , так и  $C_{(4)}-O_{(3)}$  углерод-кислородных связей:



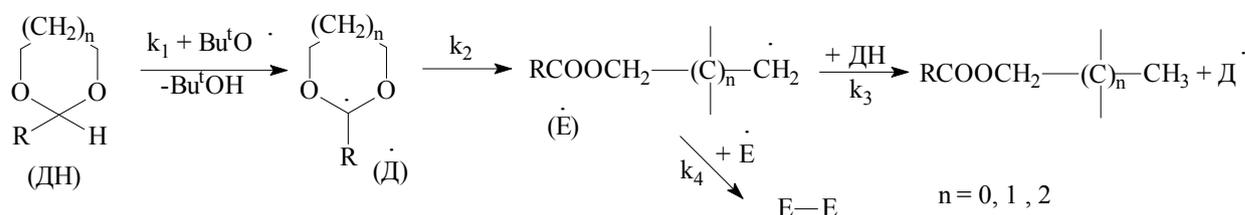
В случае расположения по уменьшению активности исследованных ацеталей установлен следующий порядок:

4-фенил- > 4-метил- > 4,4-диметил- > 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан.

Углеводородные заместители в пятом положении относительно мало влияют на скорость и характер продуктов превращения 1,3-диоксанов [11].

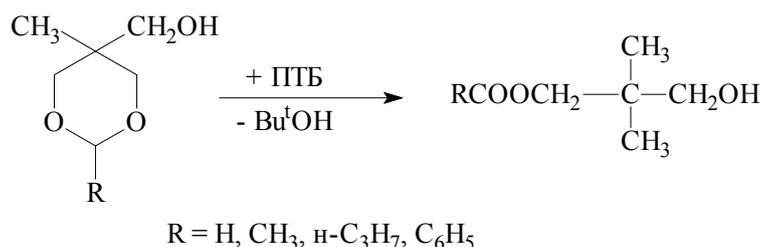
Образование из 2,4-дизамещенных 1,3-диоксацикланов эфиров параллельно изо- и нормального строения не зависит от концентрации инициатора, конверсии. Соотношение получаемых эфиров постоянно для температуры, при которой протекает реакция.

В.В. Зориним установлено [11], что скорость перегруппировки возрастает при переходе от пяти к шести и семичленным циклам. Алкильные заместители при  $C_{(2)}$ -атоме углерода замедляют скорость мономолекулярной перегруппировки:



Методами конкурентной кинетики было показано [45], что заместители при атоме  $C_{(5)}$  1,3-диоксанового кольца не влияют на скорость гомолитической изомеризации в соответствующие эфиры. Это объяснено тем, что эти группы вследствие удаленности от реакционного центра не определяют прочности связей  $C_{(2)}-H$ , и мало изменяют реакционную способность перегруппированных радикалов.

Шестизвенные циклические ацетали, содержащие в пятом положении оксиметильную или алкоксиметильную группу, в жидкой фазе в присутствии перекиси *трет*-бутила переходят в моноэфиры 2,2-диметилпропандиола-1,3:



Замена атома водорода на алкильную и особенно фенильную группы увеличивает активность ацеталей. Ш.М. Самирхановым методами конкурентной кинетики было показано, что полярные группы, находящиеся в боковой цепи циклических ацеталей, не влияют на скорость изомеризации, которая определяется лишь размером цикла и характером заместителя у реакционного центра [4].

Также им было установлено, что в отсутствие инициатора эфиры не образуются. При изучении кинетики накопления продуктов изомеризации 5-оксиметил-1,3-диоксанов было определено, что начальная скорость образования эфиров растет с увеличением концентрации субстрата и представляет собой прямую, проходящую через начало координат, а это значит, что в лимитирующей стадии участвует одна молекула ацеталей (Рисунок 2).

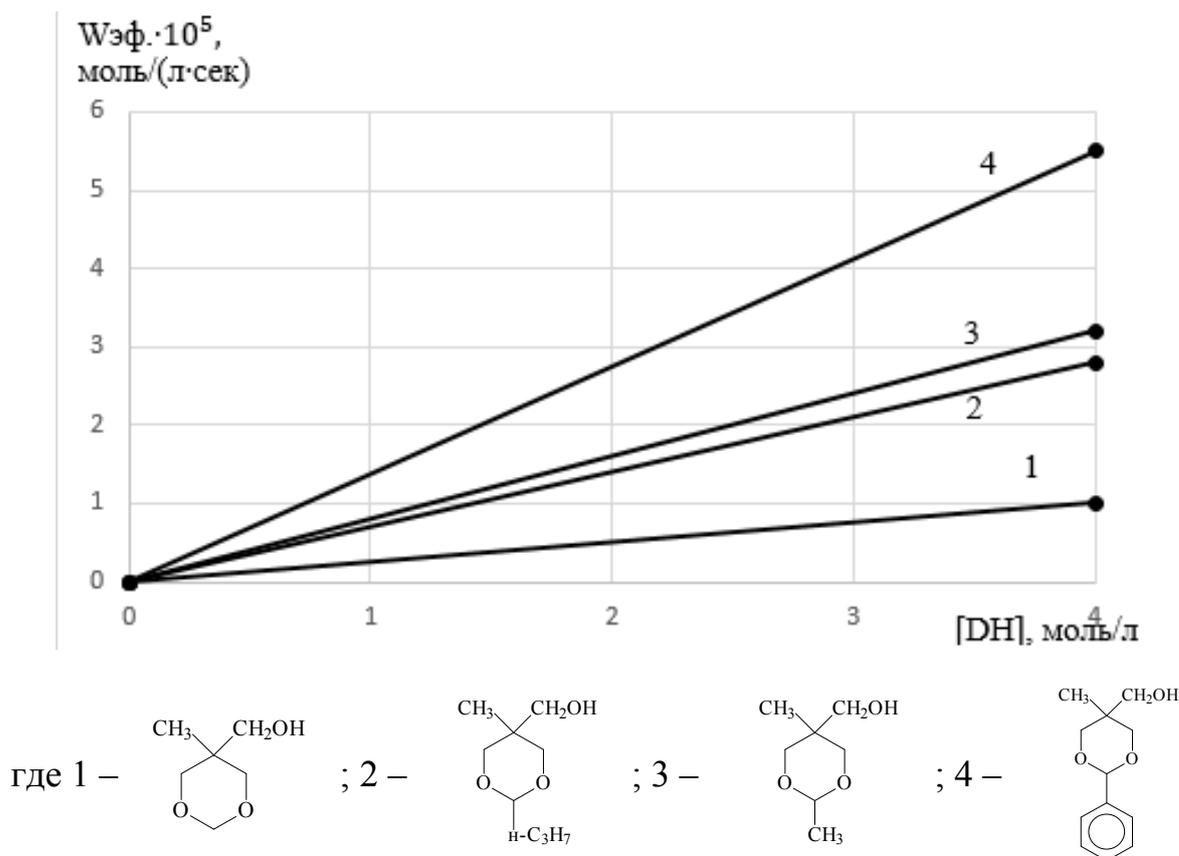
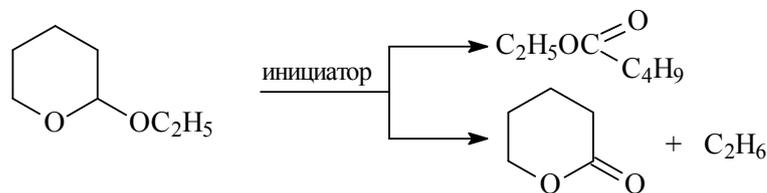
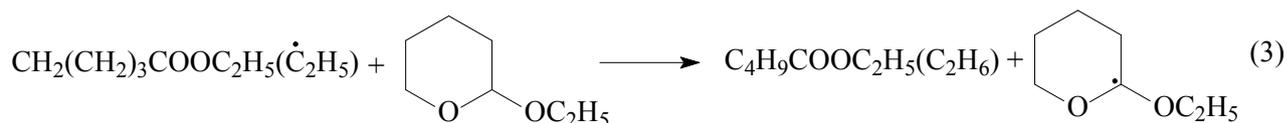
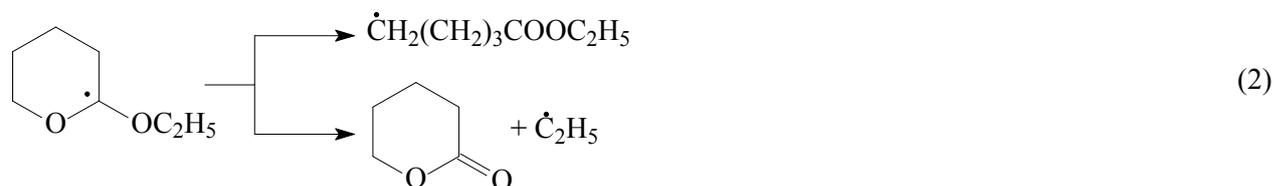
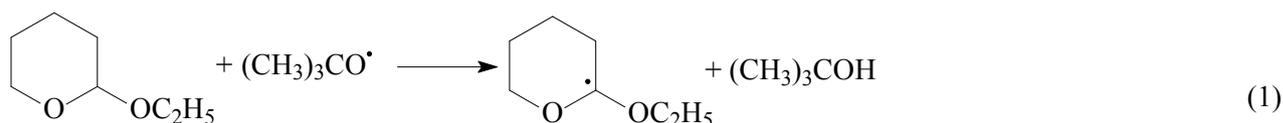


Рисунок 2 – Зависимость  $W_{эф}$ . от концентрации ацеталей

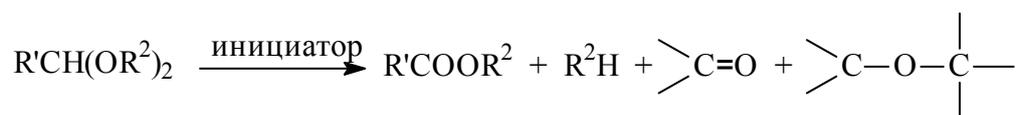
Циклические ацетали 2-алкоксицикланов наряду с изомеризацией в линейные эфиры, распадаются до соответствующих лактонов и алканов [46–48]. В частности, 2-этоксиксациклогексан образует этиловый эфир валериановой кислоты, V-валериолактон и этан:



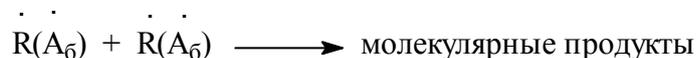
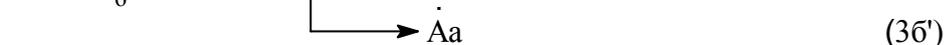
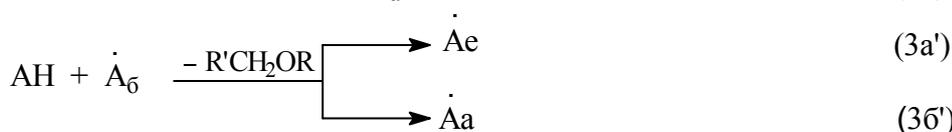
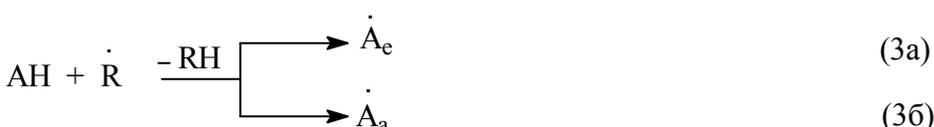
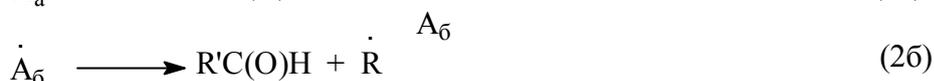
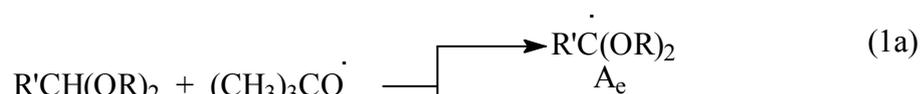
Механизм реакции, инициируемой перекисью *трет*-бутила, включает стадии образования циклического радикала и его перегруппировки с разрывом эндо- либо экзоциклических углерод-кислородных связей [47]:



Линейные ацетали в присутствии радикальных инициаторов образуют смесь соответствующих сложных эфиров, алканов, карбонильных соединений и простых эфиров, причем два последних продукта образуются в заметных количествах из производных вторичных спиртов и полностью отсутствуют в случае превращения ацеталей третичных спиртов [49–53]:

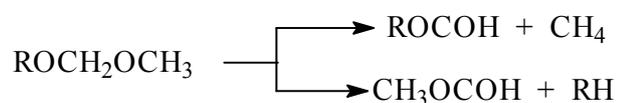


Кинетическими экспериментами с применением спектроскопии ЭПР было показано, что предшественниками сложных эфиров являются линейные диалкоксиалкильные радикалы, а карбонильные соединения и простые эфиры возникают в результате распада моноалкоксиалкильных радикалов [49, 50]:



Общие закономерности радикальных превращений диалкоксиалканов были проанализированы в работах [53–57]. Результаты, полученные при различных температурах, указывают на большую энергию активации стадии образования моноалкоксиалкильного радикала по сравнению с диалкоксиалкильным радикалом.

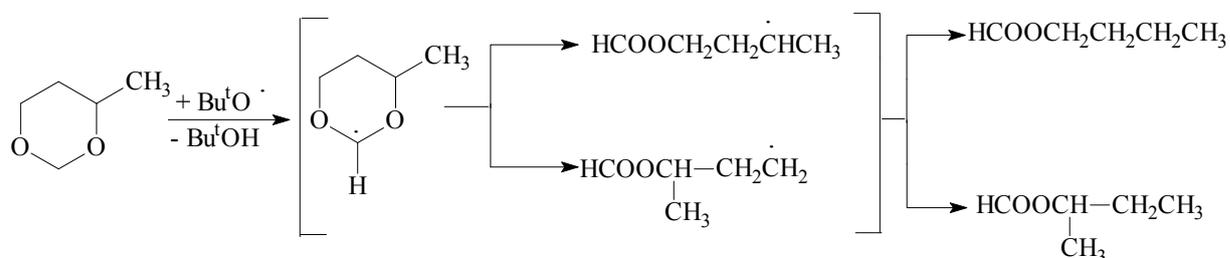
Из несимметричных ацеталей параллельно образуются оба возможных эфира [53]. Так, метоксиалкоксиметан преимущественно образует метилформиат, хотя с ростом температуры выходы обоих формиатов сближаются:



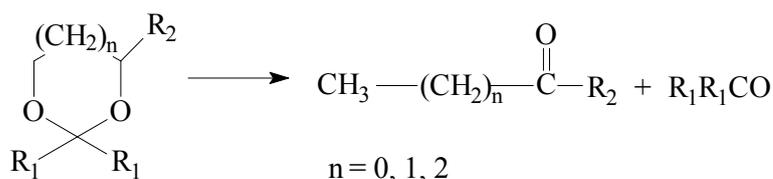
R=алкил

Прямое сопоставление реакционной способности линейных и циклических ацеталей показало [58], что последние в 5–10 раз активнее. Термохимические расчеты перехода ацеталей в сложные эфиры указывают, что процесс является экзотермичным и выигрыш энергии увеличивается с возрастанием молекулярной массы альдегидной части [49].

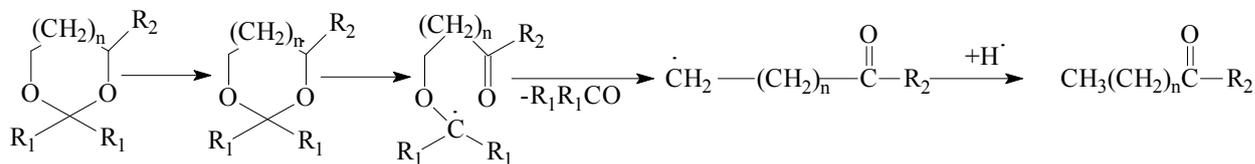
В работе [11] изучалась изомеризация при высоком давлении. Установлено, что при изомеризации 1,3-диоксацикланов с ростом давления заметно падает скорость инициирования, вследствие чего возрастает длина кинетической цепи. Константа скорости передачи цепи перегруппированными радикалами незначительно увеличивается с ростом давления, причем этот эффект более заметен в случае вторичных ацилоксиалкильных радикалов, чем первичных. При изомеризации 4-метил-1,3-диоксана увеличение давления приводит к возрастанию селективности образования *n*-бутилформиата. Это свидетельствует о том, что переходное состояние при перегруппировке циклических диалкоксиалкильных радикалов во вторичные ацилоксиалкильные радикалы достигается быстрее, чем в первичные:



Циклические кетали – 2,2-дизамещенные 1,3-диоксацикланы в результате гомолитических превращений образуют соответствующие карбонильные соединения [59]:

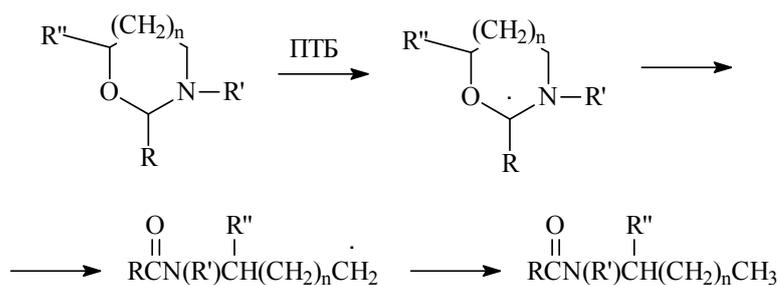


Кинетическими экспериментами было показано, что механизм процесса во многом аналогичен превращениям линейных ацеталей с участием моноалкоксиалкильных радикалов:



В ходе превращений циклических кеталей скорость образования соответствующих кетонов также определяется размером цикла [43].

Кроме диоксациклоалканов, изомеризации были подвергнуты оксазациклоалканы [11, 60, 61]:



$$n = 0, 1$$

$$R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_3\text{H}_7$$

$$R' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$$

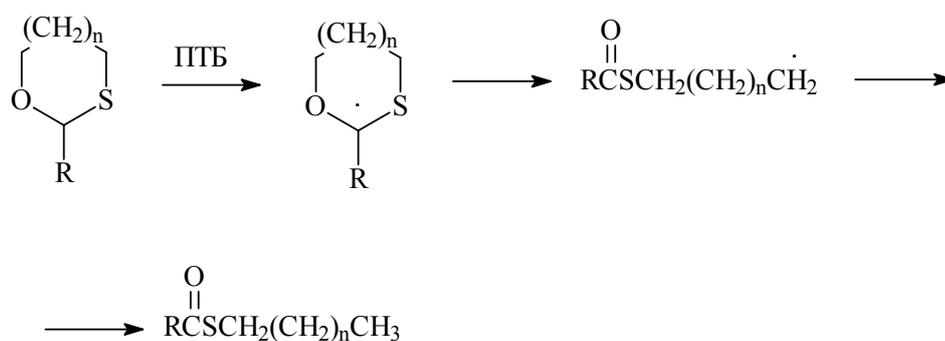
$$R'' = \text{H}, \text{CH}_3$$

Кинетическими исследованиями установлено, что реакция протекает по механизму цепной неразветвленной реакции с квадратичным обрывом цепи через стадию образования 1,3-оксаза-2-циклоалкильных радикалов с последующей внутримолекулярной перегруппировкой в амидоалкильные радикалы, которые, отрывая атом Н от 1,3-оксазациклоалканов, образуют N,N-дизамещенные амиды карбоновых кислот [61].

Установлено, что строение 1,3-оксазациклоалканов практически не влияет на выход и селективность продуктов реакции. Наблюдается лишь некоторая тенденция к увеличению выхода амидов при переходе от соответствующих

формалей к 2-алкилзамещенным 1,3-оксазациклоалканам. Несколько ниже выход амидов при переходе от 5-к 6-членному циклу и при введении алкильного заместителя в 5-положении гетероцикла.

Тиоэфиры карбоновых кислот образуются при термическом разложении ПТБ в среде 1,3-оксатиоциклоалканов с выходом 70–86 % [50]:



$$n = 0, 1, 2$$

$$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}.$$

Реакция протекает через стадию образования 1,3-оксатиациклоалкильных радикалов, последние претерпевают внутримолекулярную перегруппировку в линейные тиоалкильные радикалы, которые, отрывая атом Н от 1,3-оксатиоциклоалканов образуют тиоэфиры карбоновых кислот.

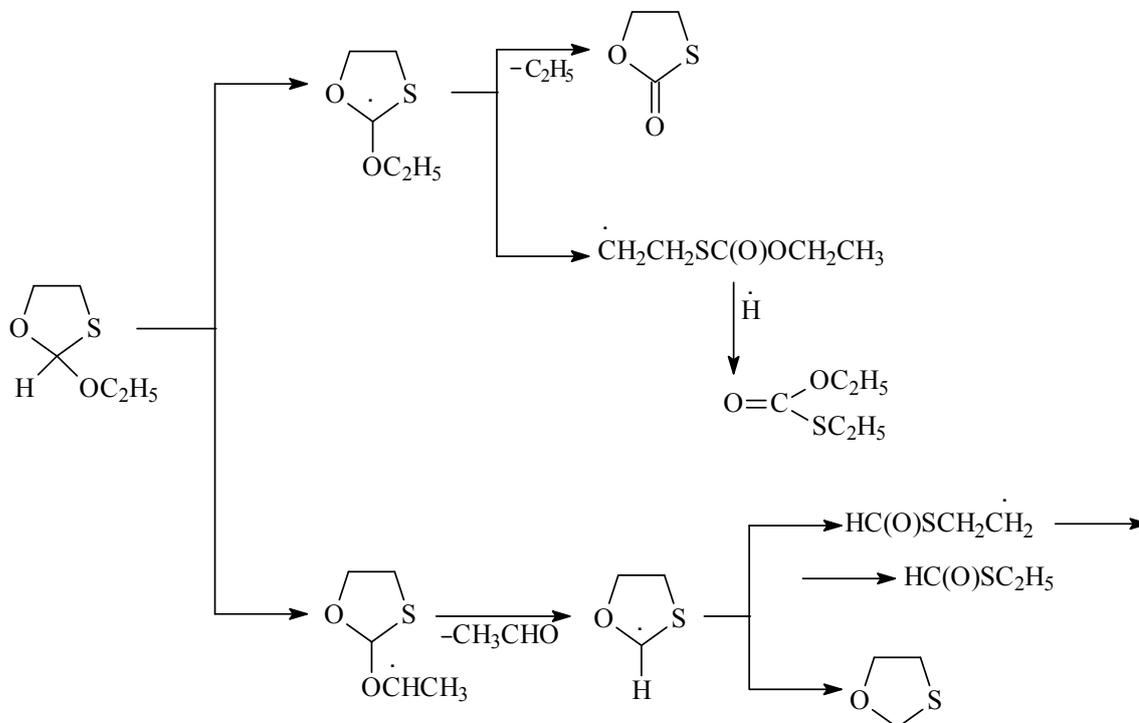
Исключение составляет 1,3-оксатиолан, из которого в аналогичных условиях не удастся получить этилтиоформиат вследствие высокой активности последнего в исследуемой реакции.

Размер алкильного заместителя в 2-ом положении гетероцикла заметного влияния на выход тиоэфиров не оказывает: так, с увеличением длины алкильного заместителя выход тиоэфиров увеличивается с 75–78 % до 83–85 % [62].

Тиоэфиры из 5-7-членных 1,3-оксатиоциклоалканов получают примерно с одинаковыми выходами: 70–75 % из 1,3-оксатиепанов, 75–78 % из 1,3-оксатианов и 75–85 % из 1,3-оксатиоланов [62].

Значительное влияние на радикальную изомеризацию оказывает температура и высокое давление. С повышением температуры возрастает скорость реакции, однако падает селективность.

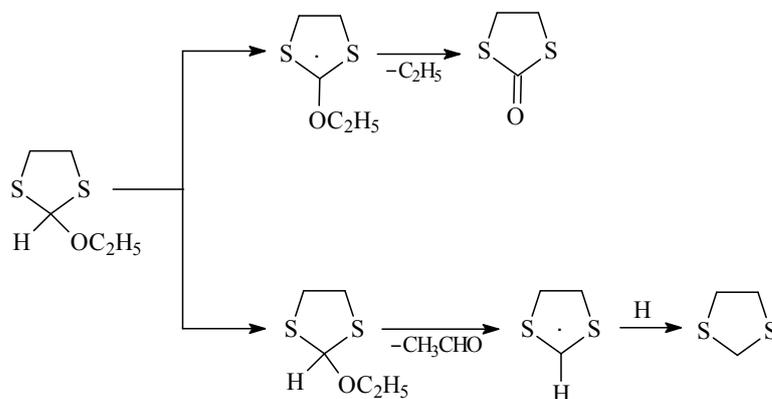
При изомеризации 2-этоксидитиолана в присутствии ПТБ одновременно образуются 1,3-оксидитиолан, 1,3-оксидитиолан-2-он, уксусный альдегид, диэтилтиомонокарбонат и этилтиоформиат:



Реакция протекает через стадии образования 1,3-оксидитио-2-циклопентоксиэтильных и 2-этоксидитио-2-циклопентильных радикалов. 1,3-Оксидитио-2-циклопентоксиэтильный радикал распадается на уксусный альдегид и 1,3-оксидитио-2-циклопентильный радикал. Последний расходуется в реакции отрыва атома Н от 2-этоксидитиолана, в результате чего образуется 1,3-оксидитиолан. 1,3-Оксидитио-2-циклопентильный радикал мономолекулярно перегруппировывается в 2-формилтиоэтильный радикал, который образует этилтиоформиат. Радикал 2-этоксидитио-2-циклопентильный распадается с экзоциклическим разрывом С–О-связи на этильный радикал и 1,3-оксидитиолан-2-он или претерпевает эндоциклический разрыв С–О-связи, в результате чего образуется этоксикарботиоэтильный радикал и затем диэтилтиомонокарбонат [62].

При изомеризации 2-этоксидитиолана одновременно образуются 1,3-дителиолан, 1,3-дителиолан-2-он и уксусный альдегид. Реакция протекает через стадию образования 2-этоксидитио-2-циклопентильных и 1,3-дителио-2-

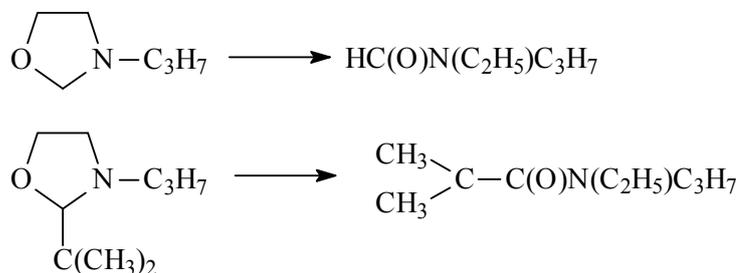
циклопентилоксиэтильных радикалов. Последний расщепляется с выделением молекулы ацетальдегида и 1,3-дитио-2-циклопентильного радикала, который далее образует 1,3-дитиолан. Радикал 2-этокси-1,3-дитиа-2-циклопентильный распадается на этильный радикал и 1,3-дитиолан-2-он:



При 50–80 °С преимущественно образуется 1,3-дитиолан-2-он, а с ростом температуры до 130 °С возрастает выход 1,3-дитиолана [62].

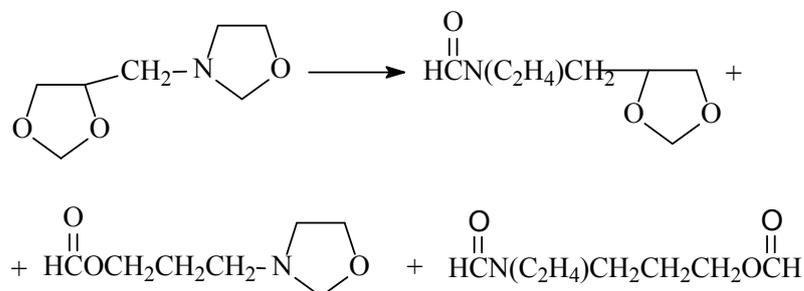
Высокое давление (до 10000 атм) практически одинаково влияет на гомолитическую изомеризацию 1,3-оксагетероциклоалканов, снижая выход амидов и тиоэфиров, однако с помощью высоких давлений можно управлять селективностью реакции.

При совместной изомеризации N-пропил-1,3-оксазолидина и 2-изопропил-N-пропил-1,3-оксазолидина в присутствии ПТБ при 130 °С образуются формамид и изобутироамид:



С увеличением давления до 2500 атм выход изобутироамида по сравнению с выходом формамида возрастает [61].

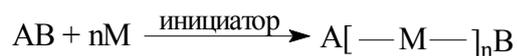
При изомеризации соединений, содержащих в одной молекуле несколько гетероциклов, либо смеси различных гетероциклических соединений, содержащих эфирные и амидные фрагменты, происходит параллельное раскрытие гетероциклов [61]:



Селективность радикальной изомеризации можно несколько повысить, используя катализаторы, в частности краун-эфиры. Так, в присутствии дибензо-18-краун-6 селективность образования амидов из 2-алкил-1,3-оксазолидинов по сравнению с формамидами из незамещенных 1,3-оксазолидинов ([ПТБ]) = 0,5 М;  $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) увеличивается в 1,5 – 2 раза [61].

### 2.1.3 Теломеризация непредельных соединений ацетальдами, их гетероаналогами и ортоэфирами

Теломеризация – это последовательное химическое взаимодействие непредельных веществ с соединением – проводником цепи химического взаимодействия. В итоге химического взаимодействия получают вещества всевозможной молекулярной массы (теломеры), молекулы которых образуются из мономерных частей М, а концевые группы служат фрагментами молекулы телогена А и В. В основном теломеризацию можно изобразить схематично:



Теломеризация является отдельным вариантом полимеризации.

Из мономеров, используемых с целью теломеризации, в огромной степени изучены - олефины, винилацетат, этилен, перфтор-этилен, винилхлорид, кроме того аллиловые и акриловые материалы, диены и их производные. В качестве

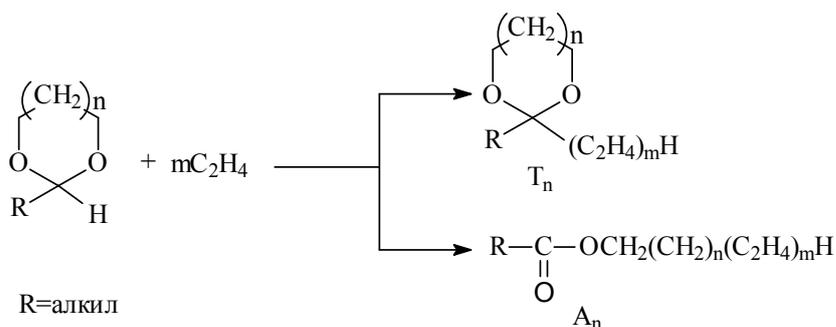
телогенов используют  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{RCBr}_2\text{COOCH}_3$  и др. В качестве инициаторов реакции теломеризации применяются азо-соединения, сильные минеральные и апротонные кислоты, перекиси, щелочные металлы, реактивы переходных металлов и др. [63].

Радикальная теломеризация 1,3-диоксацикланов позволяет получать различные производные с длинноцепными заместителями, обладающие ценными свойствами. Детально данное направление изучали А.В. Гермаш и В.П. Наянов.

В процессе исследования радикальной теломеризации этилена 1,3-диоксацикланами [3] основной интерес представляло уточнение воздействия устройства телогена и среды на скорость и вектор химического взаимодействия. В источнике [64] применялись способы конкурентных процессов кинетики, что позволило сравнить энергию циклических ацеталей с другими кислородсодержащими телогенами (эфир, карбоновые кислоты и др.) [3, 64].

Наиболее полно исследованы реакции теломеризации циклических ацеталей в работах [65–77]. Было выявлено, что из телогенов - 2-алкил-1,3-диоксоланы наиболее эффективные переносчики цепи [3, 78]. Реакционными центрами в молекулах являются метиленовые группы, смежные с двумя и одним атомами кислорода [79–84]. На первой стадии радикалы инициатора с достаточно высокой селективностью отрывают атомы водорода из второго и со значительно меньшей селективностью из четвертого положения цикла. Циклические диалкоксиалкильные радикалы способны изомеризоваться в линейные. Эта стадия является ключевой в различных радикально-цепных превращениях 1,3-диоксацикланов [76]. Таким образом, в результате радикального присоединения (теломеризации) циклических ацеталей образуются три ряда продуктов: 2- и 4-замещенные 1,3-диоксациклоалканы и линейные сложные эфиры [85, 86].

Изучение реакций 2-алкил-1,3-диоксоланов с этиленом показало, что в результате реакции образуются продукты двух видов (4-замещенные производные присутствуют в следовых количествах) [3, 66, 70, 71, 81, 86]:



Теломергомологи циклического строения  $T_n$  образуются из циклических диалкоксиалкильных радикалов, а образованию  $A_n$  предшествует перегруппированный линейный радикал. Распределение теломергомологов в рядах  $T_n$  и  $A_n$  по молекулярной массе при близких соотношениях мономер/телоген мало зависит от температуры процесса. С повышением количества этилена концентрация высших гомологов в рядах  $A_n$  и  $T_n$  увеличивается, при этом соотношение  $T_n/A_n$  практически постоянно.

Установлено, что реакция радикалов с этиленом протекает легче, чем отрыв водорода от телогена. Очевидно, после присоединения одной молекулы этилена образующийся углеродцентрированный радикал не испытывает полярного влияния ацетального или сложноэфирного фрагмента.

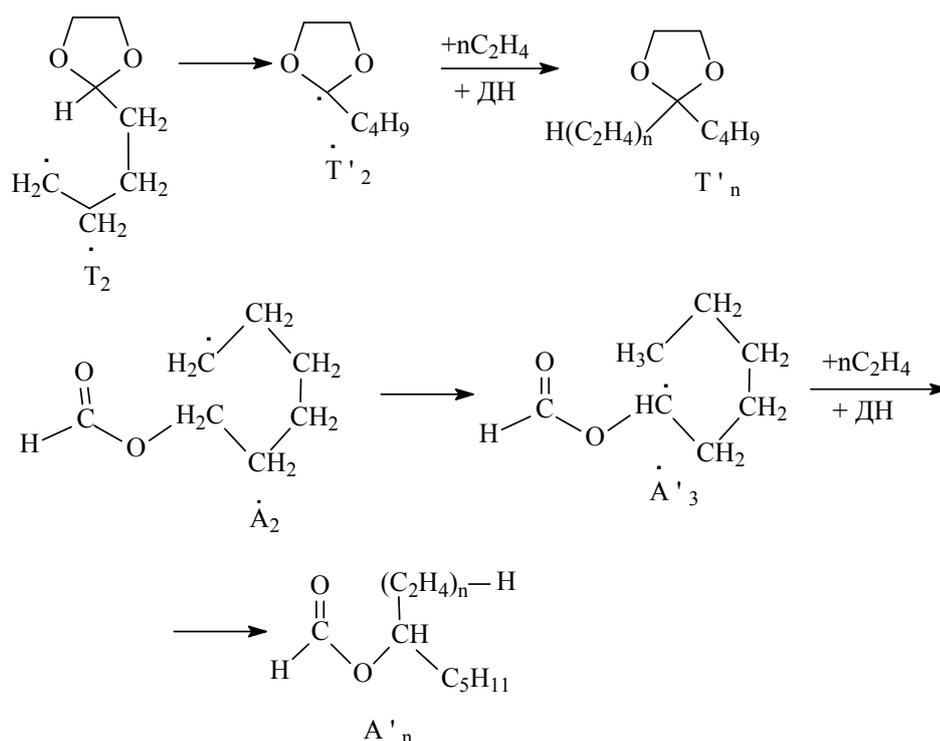
Для выяснения влияния размеров цикла на направление радикальной теломеризации было изучено поведение 2-алкил-1,3-диоксанов и 2-алкил-1,3-диоксепанов [3]. При переходе от пятизвенных ацеталей к шести- и семизвенным ацеталам существенно возрастает выход линейных теломергомологов. 1,3-Диоксепан-2-ильные радикалы быстрее перегруппировываются, чем диоксановые и диоксолановые. Этот результат объясняется взаимодействием одноэлектронной орбитали с электронами соседних гетероатомов [76].

Для оценки влияния строения алкильных групп при реакционном центре исследовалась теломеризация этилена 2-этил-, 2-бутил- и 2-изопропил-1,3-диоксоланами. Данные по теломеризации 2-этил- и 2-бутил-1,3-диоксоланов при 90 °С свидетельствуют, что теломеризация этих диоксоланов подчиняется всем закономерностям, выведенным для 2-метил-1,3-диоксолана. Сравнивая выход изомеризованных линейных эфиров при теломеризации этилена 2-этил- и 2-

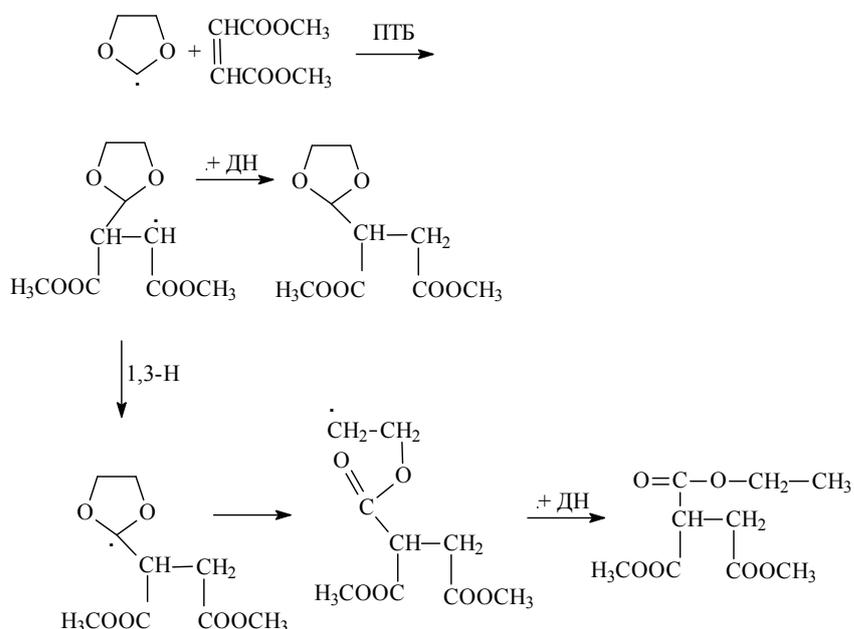
бутил-1,3-диоксоланами можно отметить, что степень изомеризации практически не зависит от длины заместителя. В случае 2-изопропил-1,3-диоксолана повышение содержания линейных теломергомологов по сравнению с 2-метил-1,3-диоксоланом, связано с определенными стерическими затруднениями, возникающими в акте присоединения 1,3-диоксоланового радикала с более объемной изопропильной группой к этилену [3].

При изучении теломеризации этилена незамещенным 1,3-диоксоланом при 90 °С [3] в реакционной массе были идентифицированы 2-алкил-1,3-диоксоланы и алкилформиаты. Значения частных констант передачи цепи для незамещенного 1,3-диоксолана оказались меньше, чем у замещенных 1,3-диоксоланов, что объясняется возрастанием стабильности промежуточных диоксолановых радикалов и легкостью отрыва атома водорода при введении во второе положение заместителей, способных делокализовать неспаренный электрон.

Для теломеризации этилена 1,3-диоксоланом при 150 °С характерно образование, наряду с ожидаемыми теломергомологами  $T_n$  и  $A_n$ , 2-бутил-, 2-алкил-1,3-диоксоланов ( $T'_n$ ) и формиатов вторичных спиртов ( $A'_n$ ). Образование этих продуктов объясняется протеканием 1,5- и 1,6-миграции атома водорода [3]:

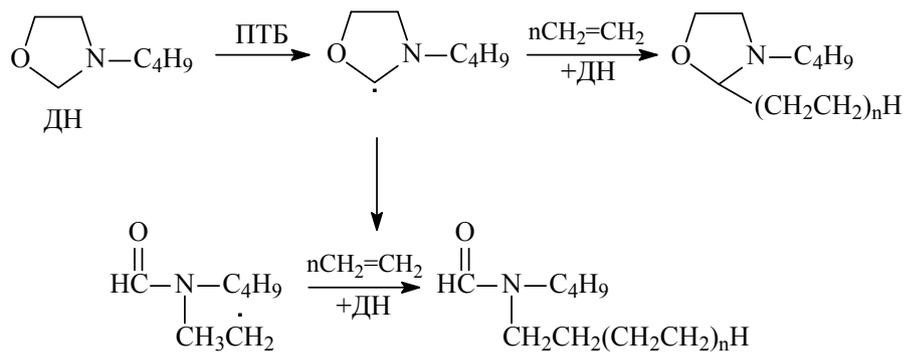


С повышением температуры отмечалось увеличение доли перегруппированных продуктов. Перегруппировка в промежуточном радикале наблюдается также при высокотемпературном (150 °С) присоединении 1,3-диоксолана к диметилмалеинату:



Эфир 1,1,2-этантрикарбоновой кислоты образуется в результате 1,3-миграции водорода, которая при температуре ниже 120 °С практически не реализуется. При переходе к циклическим производным бензальдегида выход аддуктов с ацетальной структурой существенно увеличивается. Для циклических простых эфиров (1,4-диоксана и тетрагидрофурана) характерно гомолитическое присоединение по концевой двойной связи олефина с образованием теломерных продуктов одного ряда. Перегруппировка с 1,3-миграцией атома водорода отмечена только при высокотемпературной реакции тетрагидрофурана. Аналогично эфирам ведут себя циклические амины и сульфиды.

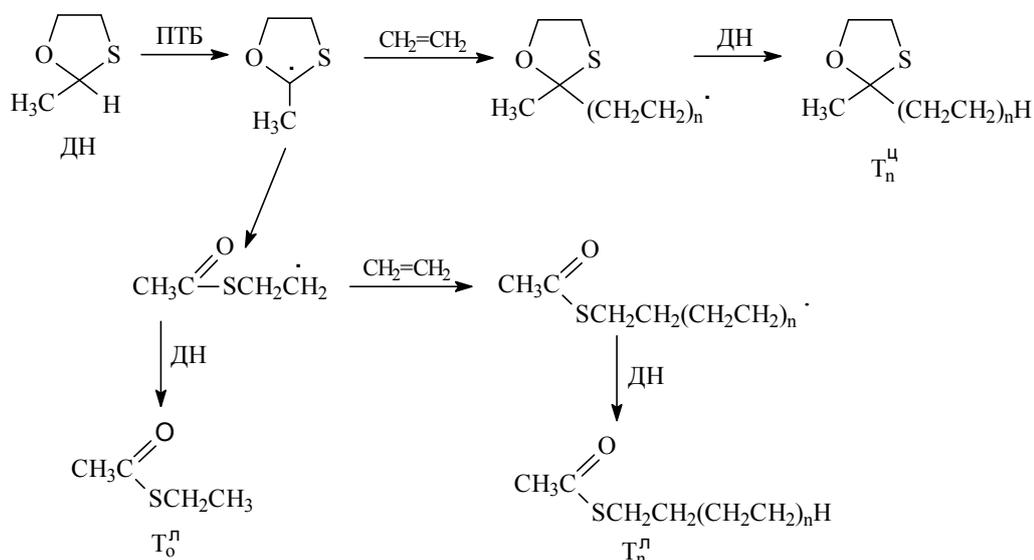
Аналоги циклических ацеталей, содержащие азот и серу, 1,3-дигетероциклопентаны присоединяются по двойным углерод-углеродным связям с образованием аддуктов линейной и циклической структуры [10, 87–89]. Продуктами радикальной теломеризации этилена 1,3-оксазолидином при 140 °С являются теломерные алкилформамиды:



При переходе от этилена к пропилену формамиды также являются основными продуктами.

Ряд циклических продуктов появляется при теломеризации 2-алкил-1,3-диоксазолидина. Показано, что алкильная группа во 2-ом положении гетероцикла существенно снижает скорость перегруппировки промежуточных радикалов и циклические продукты становятся доминирующими. С увеличением концентрации мономеров возрастает выход высших теломергомологов, а содержание линейных амидов падает.

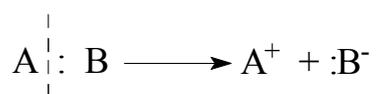
Изучение радикальной теломеризации этилена 2-метил-1,3-оксатиоланом показало, что в результате реакции параллельно образуются два ряда теломеров: 2-метил-2-алкил-1,3-оксатиоланы и алкилтиоацетаты [90]. В соответствии с известными представлениями была предложена следующая схема образования продуктов:



Полученные результаты показывают, что выход циклических теломеров в изученных условиях в 3 – 6 раз выше, чем линейных, причем соотношение выходов теломеров остается примерно постоянным.

## 2.2 Гетеролитические реакции циклических ацеталей

Гетеролитические реакции – это химические реакции, протекающие с несимметричным (гетеролитическим) разрывом ковалентной связи, что приводит к образованию ионных частиц:



Осуществлению гетеролитических реакций способствует применение сильных кислот или оснований, большая диэлектрическая проницаемость среды. В органической химии гетеролитические химические взаимодействия принято делить по форме разрыва C=X связи на нуклеофильные реакции (заместитель X уходит с электронной парой и появляется карбокатион) и электрофильные реакции (электронная пара сохраняется у атома C и возникает карбанион).

В научной школе Д.Л. Рахманкулова большой вклад в изучение гетеролитических реакций внесли Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, О.Б. Чалова, Р.С. Мусавилов, Н.А. Романов, И.М. Брудник и др. [83, 84].

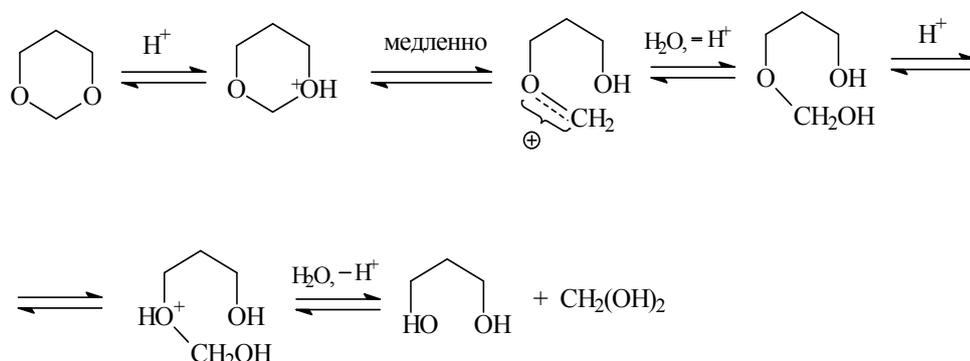
Далее рассмотрены основные гетеролитические реакции, изученные в научной школе Д.Л. Рахманкулова.

### 2.2.1 Гидролиз

Установлено [91], что гидролиз 1,3-диоксацикланов в щелочной и нейтральных средах в действительности не наблюдается; разложение цикла наблюдается только в присутствии горячего раствора щелочи. Вместе с тем, растворы кислот даже с очень низкой концентрацией с легкостью гидролизуют

циклические ацетали до соответствующих диолов при комнатной температуре равной 20–25 °С.

Гидролиз 1,3-диоксацикланов протекает согласно схеме:



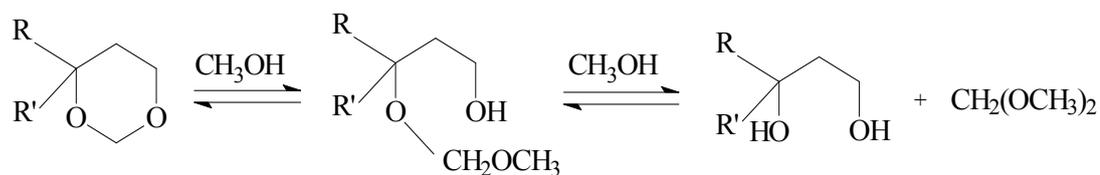
К медленному этапу процесса относится гетеролитический разрыв углерод-кислородной связи  $O_{(1)}-C_{(2)}$  или  $C_{(2)}-O_{(3)}$ , а именно перенос оксониевого иона к карбениевому. Выход конечных продуктов не превышает 20–50 % из-за обратимости гидролиза.

В [92] обобщены работы, посвященные гидролизу 1,3-диоксациклоалканов, в которых исследованы кинетические и термодинамические особенности гидролиза, активность 1,3-диоксацикланов в зависимости от размера цикла, количества и положения заместителей, влияние природы катализатора.

### 2.2.2 Алкоголиз

Алкоголиз – препаративный метод получения диолов. В алкоголизе большую реакционную способность проявляют пяти- и семизвенные циклические ацетали, чем шестизвенные [93, 94]. Значительное влияние на состав продуктов реакции оказывает температура и количество катализатора [95]. Катализаторами алкоголиза служат как минеральные кислоты, так и ионообменные смолы [96–98].

Механизм и стереохимия реакции 1,3-диоксацикланов со спиртами исследованы в работе [92]. Механизм алкоголиза сводится к получению оксониевого и карбениевого ионов и дроблении молекулы по связям  $O_{(1)}-C_{(2)}$  и  $C_{(2)}-O_{(3)}$ :

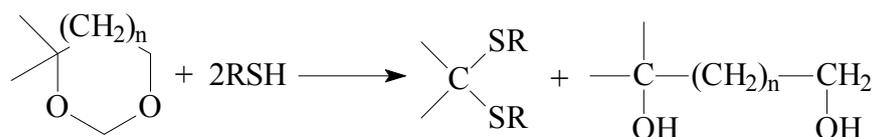


R, R' = алкил, арил

Прикрепление первой молекулы спирта относится к ограничительному этапу. Полуацеталь сразу же входит в химическое взаимодействие со второй молекулой спирта, и это создает новые вещества химического взаимодействия – диол и диалкоксиметан.

### 2.2.3 Реакции 1,3-диоксацикланов с тиолами и сероводородом

Основными продуктами реакции 1,3-диоксацикланов с тиолами и сероводородом являются тиоацетали и гликоли [99–102]:



R = алкил, арил

В реакциях используются кислотные катализаторы (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, n-ТСК, КУ-2).

Установлено, что наименьшая реакционная способность у 1,3-диоксанов, у диоксолана и диоксепана приблизительно одинаковая активность в реакции, она зависит от заместителя при ацетальном углероде. Заместитель при ацетальном углероде увеличивает электроотрицательность ацетальных атомов кислорода и способствует стабилизации промежуточных карбениевых ионов [103].

В случае гомогенно-каталитического тиолиза активность увеличивается в ряду:

1,3-диоксан > 2-метил- > 2-пропил- > 2-октил-1,3-диоксан [103, 104].

В случае применения катионита КУ-2 в качестве катализатора расположение заместителей по активности следующее:

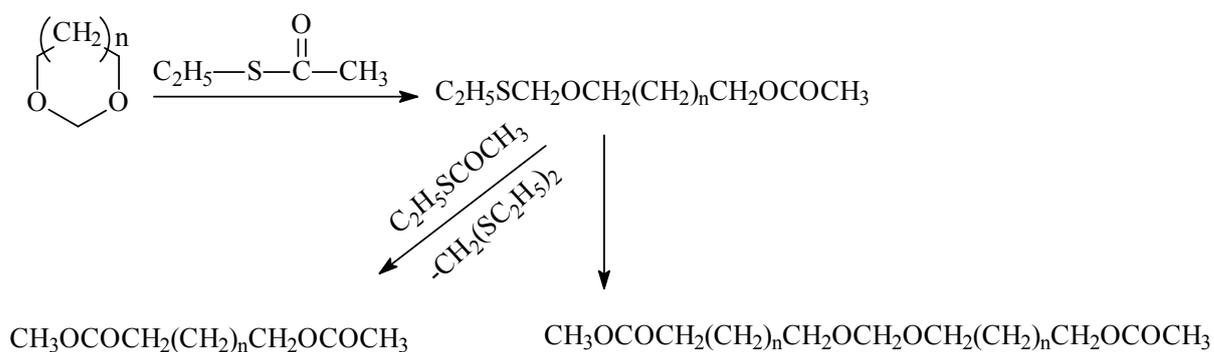
2-октил- > 1,3-диоксан > 2-пропил- > 2-метил-1,3-диоксан.

В работе [105] показано, что в реакции 4-замещенных циклических ацеталей с тиолами образуется сложный состав продуктов. В частности, 4,4-диметил-1,3-диоксан реагирует с этантиолом с образованием 3-метилбутандиола-1,3, бис(этилтио)метана, 3-метилбутан-2-ола-1, 3-метилбутен-3-ола-1, 3-3-метилбутен-1ола-3, изопрена и 4-тио-2,3-диметилгептена-1.

### 2.2.4 Эфирилиз

Продуктами эфирилиза незамещенных 1,3-диоксацикланов в присутствии кислотных катализаторов и температуре до 150 °С являются: линейный ацеталь, диацетат гликоля, линейный ацеталь оксоэфира, и несимметричный линейный ацеталь оксиэфира [106, 107].

При эфирилизе циклических ацеталей тиоэфирами реакция протекает следующим образом [106]:



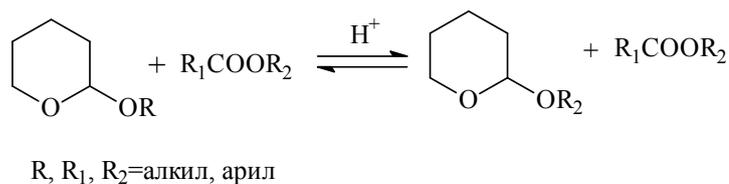
Катализаторами эфирилиза являются протонодонорные кислоты. Доказано [106, 108–110], что при применении кислот Льюиса в основном образуются полимеры. Если использовать в качестве катализатора катионообменные смолы, то селективность образования диацетатов увеличивается в 1,5 – 2 раза.

Наиболее активным в реакции эфирилиза является 1,3-диоксепан, наименее 1,3-диоксан [104].

Практически не вступает в реакцию эфирилиза 2-замещенный 1,3-диоксациклан, что можно объяснить экранированием кислорода ацетальной группы и возникновением стерических затруднений для атаки атомов кислорода протонированной формой эфира, или повышением нуклеофильности

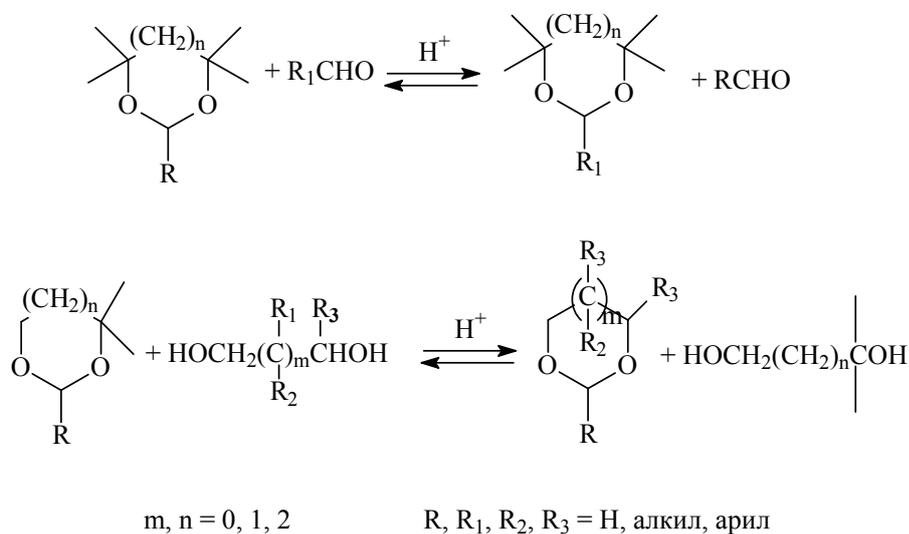
кислородных атомов, связанных с метиловой группой, что приводит к практически полному связыванию протонов кислорода в оксониевые гетероциклические ионы. Чем выше молекулярный вес эфира, тем ниже его активность в эфироллизе [111].

2-Алкокситетрагидропираны в реакции со сложными эфирами обмениваются алкоксиалкильными группами [112]:



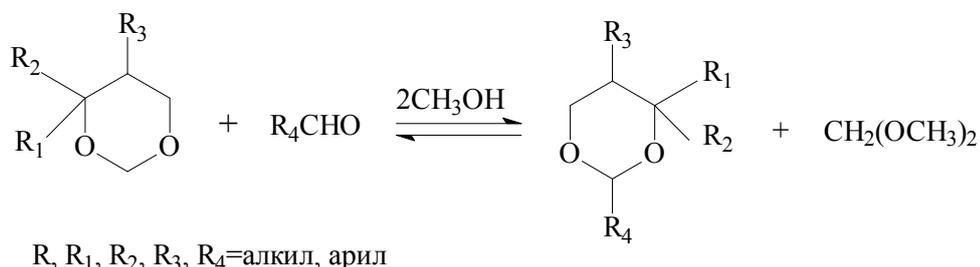
### 2.2.5 Реакции переацетализации и обмена

Авторами исследований [113–115] было осуществлено взаимодействие 1,3-диоксациклоалканов с альдегидами:

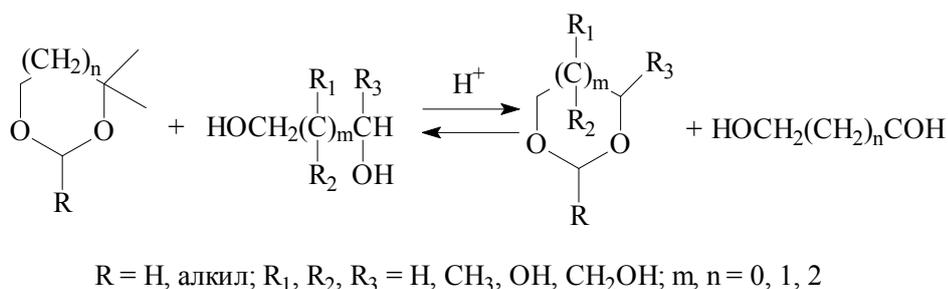


В качестве катализаторов использовались:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , эфират трехфтористого бора  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , *n*-толуолсульфокислота и катионообменные смолы в кислой форме.

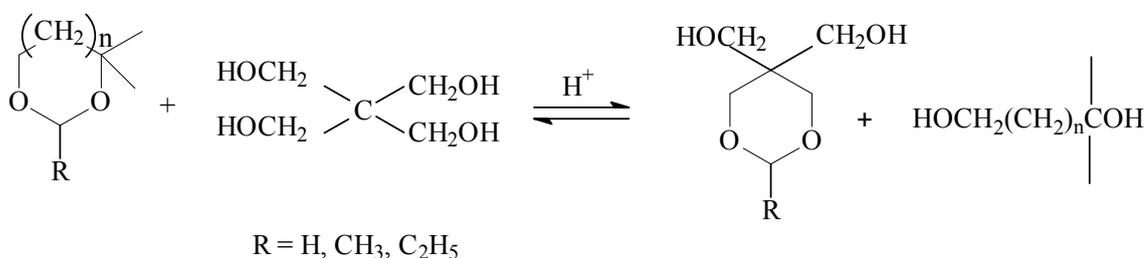
Для увеличения степени превращения исходных веществ в реакции переацетализации использован метод, представленный в работе [116], позволивший увеличить выход 1,3-диоксациклана до 80 – 94 % [92]:



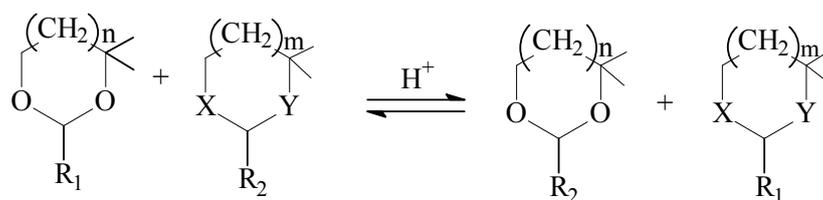
Взаимодействие 1,3-диоксациклов с ди-, три- и тетраолами позволило получить 4-, 5-, 6-замещенные 1,3-диоксациклоалканы, а также изменить длину цикла [92]:



С высокими выходами был осуществлен синтез 5,5-ди(оксиметил)-2-замещенных-1,3-диоксанов, которые невозможно было получить прямой ацетализацией пентаэритрита с карбонильными соединениями:

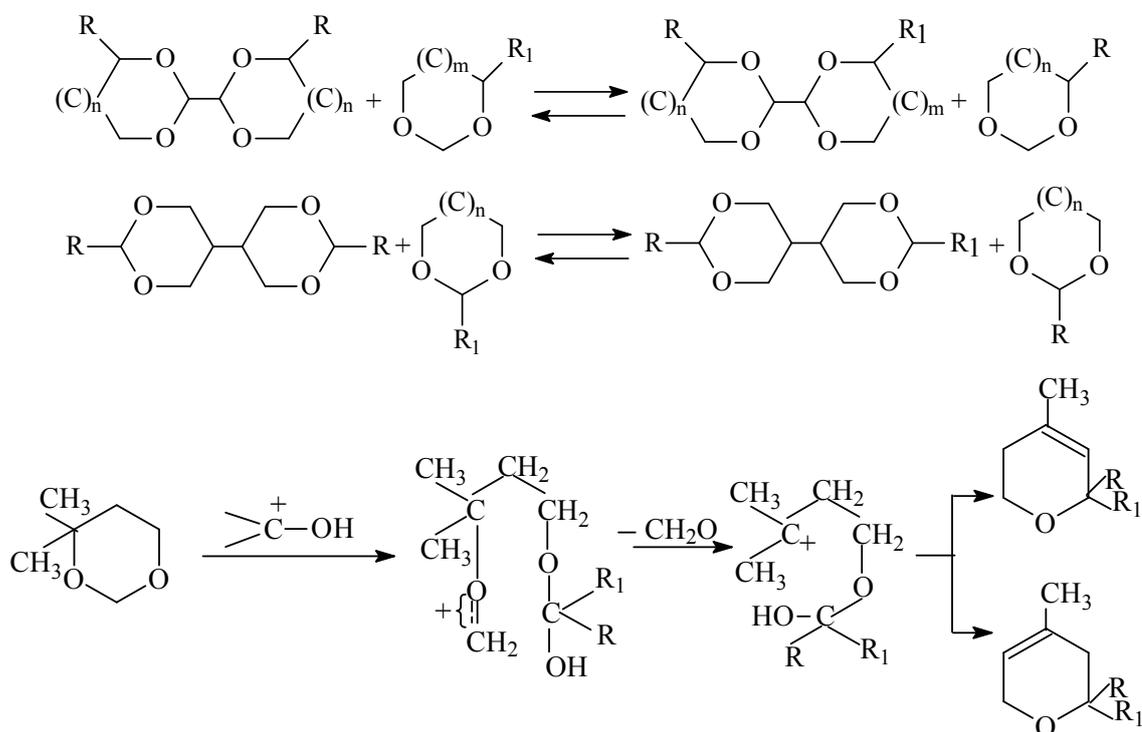


Необходимо отметить, что возможны обменные реакции 1,3-диоксациклов с 1,3-диоксацикланами, 1,3-оксатианами, 1,3-дитианами [117–119]:



$m, n = 0, 1, 2; R_1, R_2 = \text{алкил, арил}$

Для синтеза несимметричных бис- и спиро-1,3-диоксацикланов также были применимы обменные реакции 1,3-диоксацикланов [120–122]:

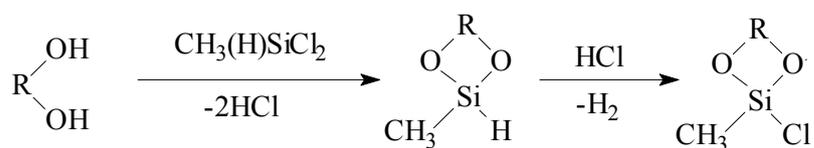


### 2.2.6 Кремниевые аналоги циклических ацеталей

В качестве отдельного направления научной школы можно выделить химию кремниевых аналогов циклических ацеталей [123–125].

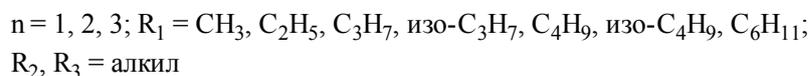
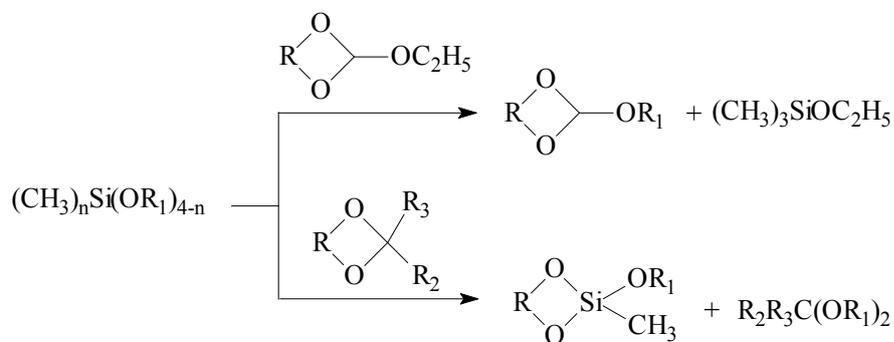
Общим методом синтеза 1,3-диокса-2-силациклоалканов является реакция диолов с ди- и тетразамещенными соединениями кремния, позволяющая получать моно- или бициклические 1,3-диокса-2-силациклоалканы.

В работах Е.А. Кантора, Р.С. Мусавирова и др. с высоким выходом были получены замещенные 1,3-диокса-2-силациклоалканы [14]:



Указанные реакции протекали в среде растворителя (толуол, 1,4-диоксан) и при применении дизамещенных диолов.

Алкоксисиланы вступали в обменное взаимодействие с ацетальми и ортоэфирами с получением продуктов полной или частичной переацетализации:



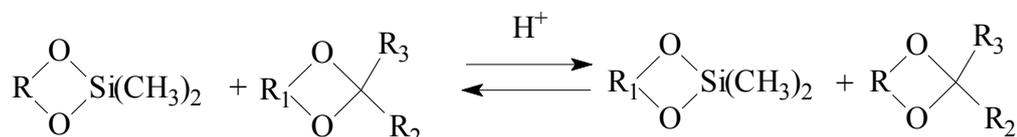
Необходимым условием протекания реакций являлось использование кислотных катализаторов: серная кислота, соляная кислота или *n*-толуолсульфокислота.

Реакционная способность 1,3-диоксациклоалканов в значительной степени зависила от заместителей при ацетальном углеродном атоме и увеличивалась в ряду:

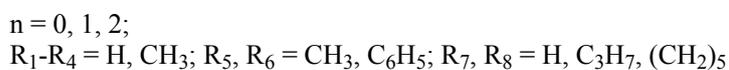
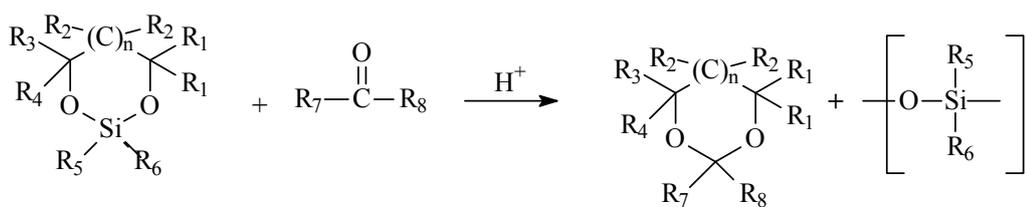


При этом размер и строение алкильного радикала при C<sub>(2)</sub>-атоме ацеталей и алкоксигруппы силана не оказывало практически влияния на выход продуктов синтеза. Следует отметить несколько больший выход 1,3-диоксациклоалканов в случае триалкоксисиланов, против диалкоксисиланов.

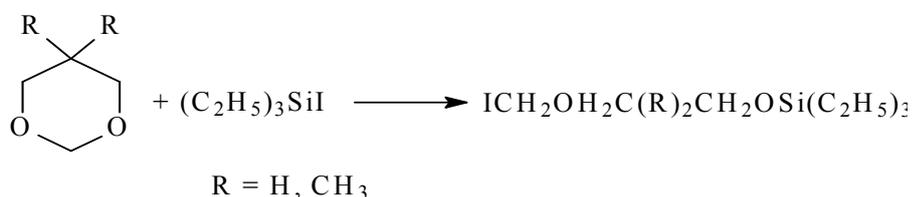
1,3-Диокса-2-силациклогексаны вступали подобно циклическим ацеталям, в обменные реакции с 1,3-диоксациклоалканами, позволяя в мягких условиях получать новые 1,3-диокса-2-силациклоалканы с измененным углеводородным фрагментом гетероцикла:



При взаимодействии 1,3-диокса-2-силациклоалканов с альдегидами и кетонами образовывались циклические ацетали, которые сложно было получить иными методами:



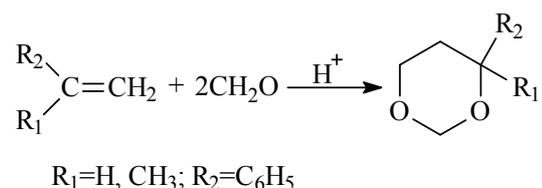
Взаимодействием 1,3-диоксациклоанов с иодтриалкилсиланом получен иодэфир [126]:



В случае взаимодействия ацеталей с хлорсиланами расщеплялись кроме С–О-связи в ацеталях, еще и связи между С<sub>(2)</sub>-атомом цикла и углеродом заместителя, и это приводило к получению эфиров карбоновых кислот [127, 128].

### 2.2.7 Влияние микроволнового излучения на реакции

В начале 1990-х гг. в научной школе Д.Л. Рахманкулова были начаты экспериментальные исследования по изучению влияния микроволнового излучения на химические превращения, в частности на реакции получения 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана конденсацией формальдегида со стиролом или  $\alpha$ -метилстиролом, соответственно, в присутствии кислотного катализатора:



Установлено [129], что, как при микроволновом, так и при термическом нагреве при температуре кипения реакционной смеси образуются с одинаковым выходом (около 90%) 4-фенил-1,3-диоксан и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан, соответственно. Однако при микроволновом нагреве в 2–2,5 раза сокращается продолжительность реакции (Таблицы 5, 6).

Таблица 5– Результаты синтеза 4-фенил-1,3-диоксана

Время, ч	Выход продукта, %	
	Терм.	МВИ
0,5	10	18
1,0	25	40
1,5	37	64
2,0	49	80
2,5	58	93
3	67	
4	76	
5	84	
6	89	
7	92	

Таблица 6 – Результаты синтеза 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана

Время, мин	Выход продукта, %	
	Терм.	МВИ
15	3	46
30	30	73
45	59	88
60	80	96
90	96	

Таким образом, была доказана эффективность применения микроволнового излучения для интенсификации реакции электрофильного присоединения. Дальнейшие эксперименты по синтезу и превращениям O-, N- и S-содержащих гетероциклов [130–132] подтвердили полученные выводы и возможность интенсификации реакций, в которых растворитель, либо реагенты активно поглощают МВИ.

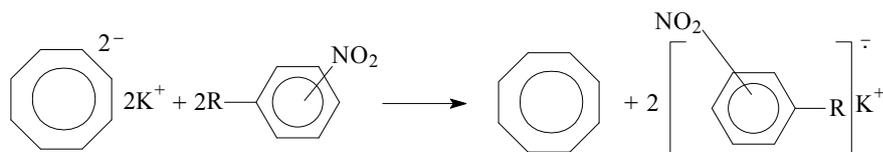
Исследования по изучению влияния микроволнового излучения на химические и нефтехимические процессы продолжают в настоящее время коллективами под руководством проф. С.С. Злотского на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия», проф. В.В. Зорина на кафедре «Биохимия и технология микробиологических производств», проф. И.Х. Бикбулатова, Н.С. Шулаева, Р.Р. Даминева на кафедре «Общая химическая технология». Ученые УГНТУ внесли достойный вклад в общий объем научных исследований в данной области, который стал основой создания инновационных процессов нефтехимии и химической технологии.

### 2.3 Ион-радикальные реакции

Ион-радикальные реакции осуществляются путем переноса электрона от донора к акцептору, что приводит к образованию анион-радикала. Дальнейшая эволюция анион-радикала в ходе реакции определяется строением заряженных частиц.

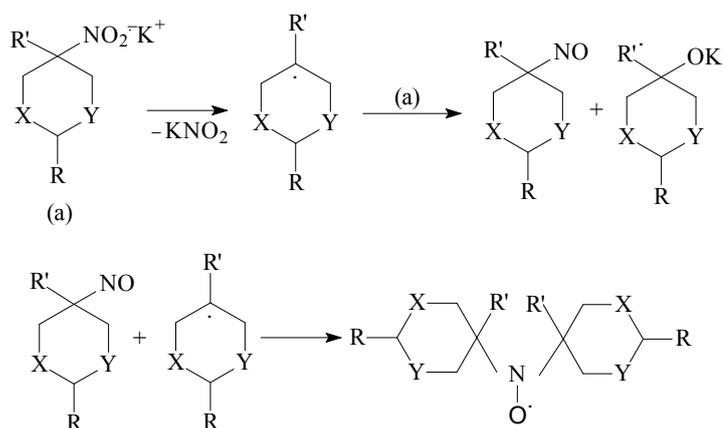
Данное направление изучено коллективом под руководством проф. В.В. Зорина. Так, Ю.В. Зелечонок исследовал гомолическое алкилирование ароматических оснований 1,3-дигетероциклоалканами, Д.М. Куковицкий – ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов цикланов, А.Г. Галеева – анион-радикальные реакции азот- и кислородсодержащих 5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов. В данных работах в качестве нуклеофильного агента использовались соли щелочных металлов 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов и некоторые нитроалканы.

В работах [133, 134] показано, что образование анион-радикалов происходит в результате переноса электрона с калиевой соли на нитроароматическое соединение при взаимодействии 2-нитрофенил-1,3-дигетероциклоалканов с дикалиевой солью циклооктатетраена в тетрагидрофуране:



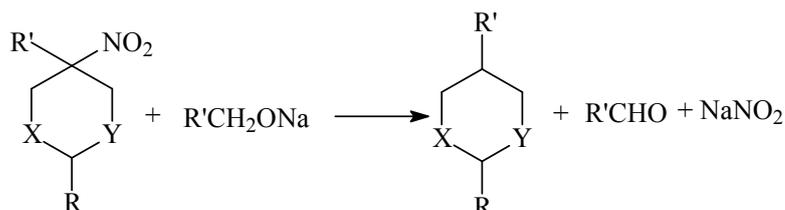
Установлено [135], что анион-радикалы 2-нитрофенил-1,3-дигетероциклоалканов устойчивы в инертной атмосфере. При их обработке 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  они превращаются в исходные соединения с выходом 100 %.

В отличие от ацеталей нитробензальдегида анион-радикалы 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов быстро распадаются с отщеплением нитританиона:



На основе данного механизма разработан новый метод синтеза 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканов путем восстановления 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов алкоголятами натрия, в среде соответствующего спирта. Выход продуктов восстановления составил 60–70 % [7, 11].

При применении алкоголятов низших спиртов в качестве восстанавливающих агентов наблюдался высокий выход 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканов [136]:



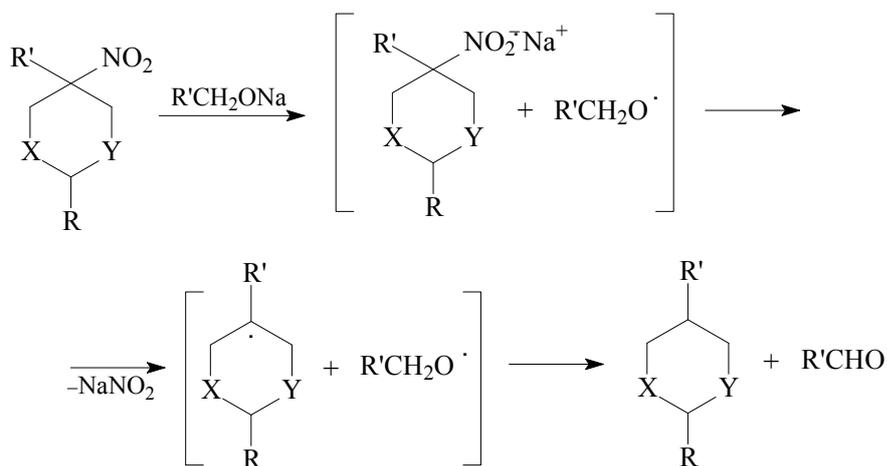
R = H, CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

X = Y = O; X = O, Y = NCH<sub>3</sub>;

X = Y = NCH<sub>3</sub>

Установлено, что реакция протекает через стадию возникновения и расщепления анион-радикалов, образующихся в результате переноса электрона с алкоголята на 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалкан [11]:



R = H, CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

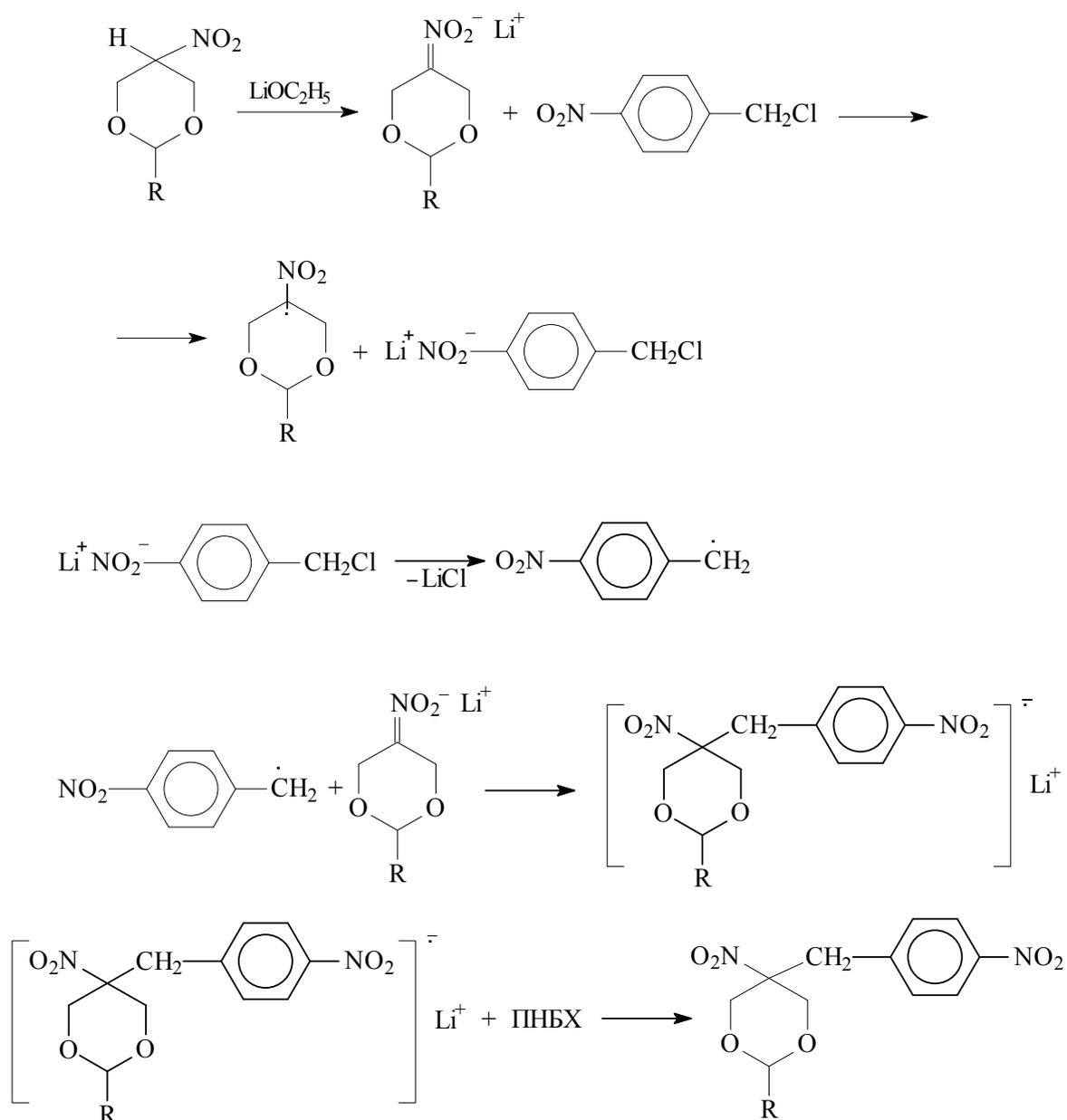
R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

X = Y = O; X = O, Y = NCH<sub>3</sub>;

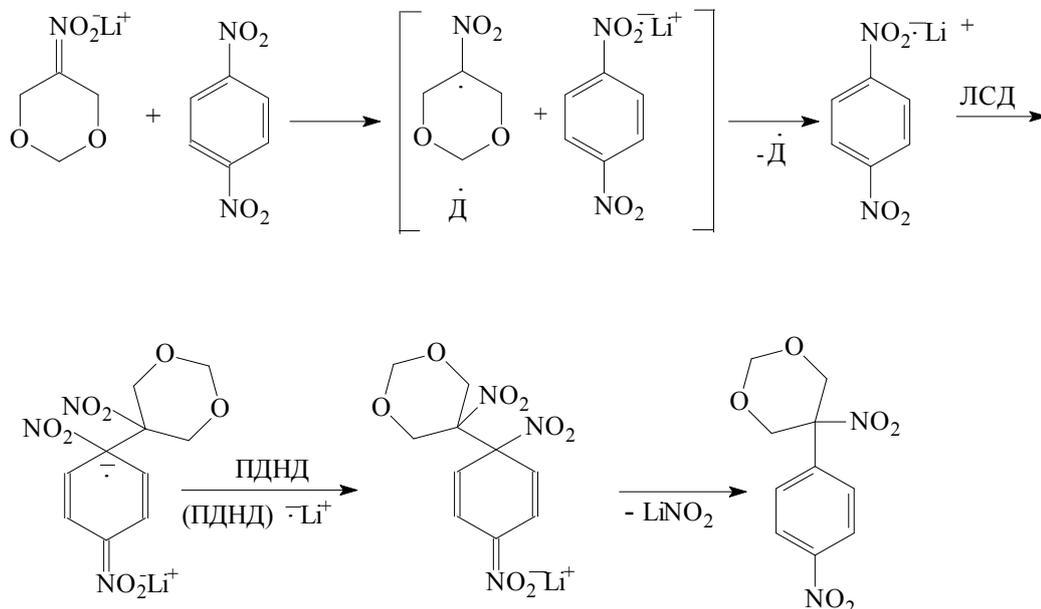
X = Y = NCH<sub>3</sub>

Установлено [137], что при взаимодействии литиевой соли 5-нитро-1,3-диоксана с *n*-нитробензилхлоридом в ДМФА при нулевой температуре в инертной атмосфере образуется 5-нитро-5-(*n*-нитробензил)-1,3-диоксан с выходом 95–96 %.

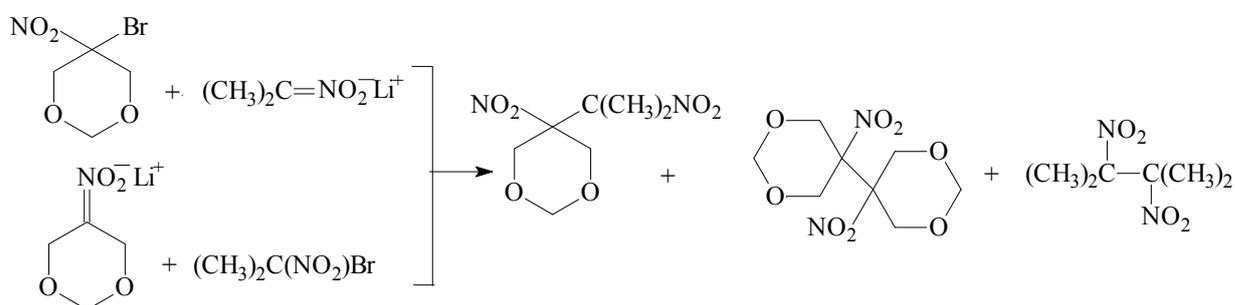
Одновременно в присутствии ингибиторов радикальных химических соприкосновений и акцепторов электронов ( $O_2$ , нитро- и *n*-динитробензол) выход 5-нитро-5-(*n*-нитробензил)-1,3-диоксана снижается до 40% [137]. Учитывая, что в спектрах ЭПР реакционной смеси присутствует сигнал, относящийся к анион-радикалу ароматических нитросоединений [133], предложен следующий анион-радикальный механизм химических взаимодействий [138]:



В.В. Зориным показано [11], что в результате реакции литиевых солей 5-нитро-2R-1,3-диоксанов с *n*-динитробензолом в ДМСО при температуре 20 °С в атмосфере аргона образуется 5-нитро-5-(*n*-нитрофенил)-1,3-диоксан с выходом 86%:



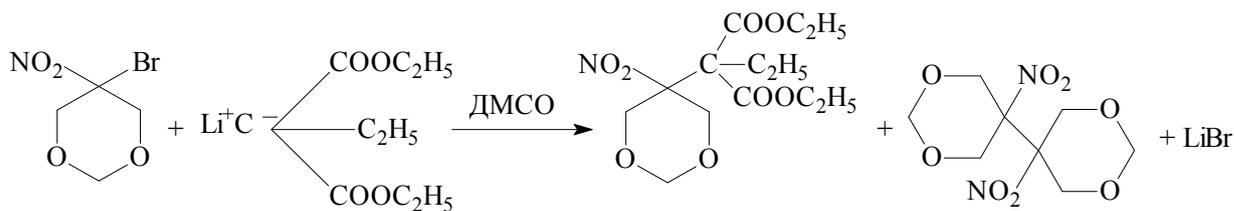
В результате реакции 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с литиевой солью 2-нитропропана [11] образуются 5-нитро-5-(2-нитропропил-2-)-1,3-диоксан (выход 80 %), бициклический динитродиоксан и 2,3-диметил-2,3-динитропропан. Аналогично протекает взаимодействие литиевой соли 5-нитро-1,3-диоксана с 2-бром-2-нитропропаном:



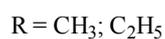
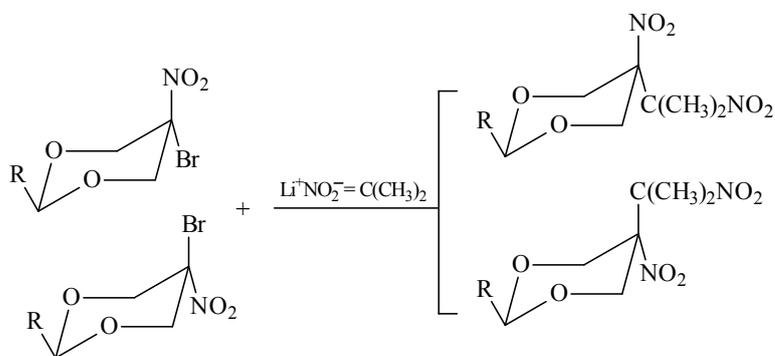
Реакция ускоряется под действием УФ-облучения и замедляется в присутствии *n*-динитробензола.

Аналогично с замещением атома брома на нуклеофил протекает взаимодействие 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с литиевой солью диэтилового

эфира этилмалоновой кислоты. Реакция ускоряется УФ-облучением и заканчивается через 2 ч:



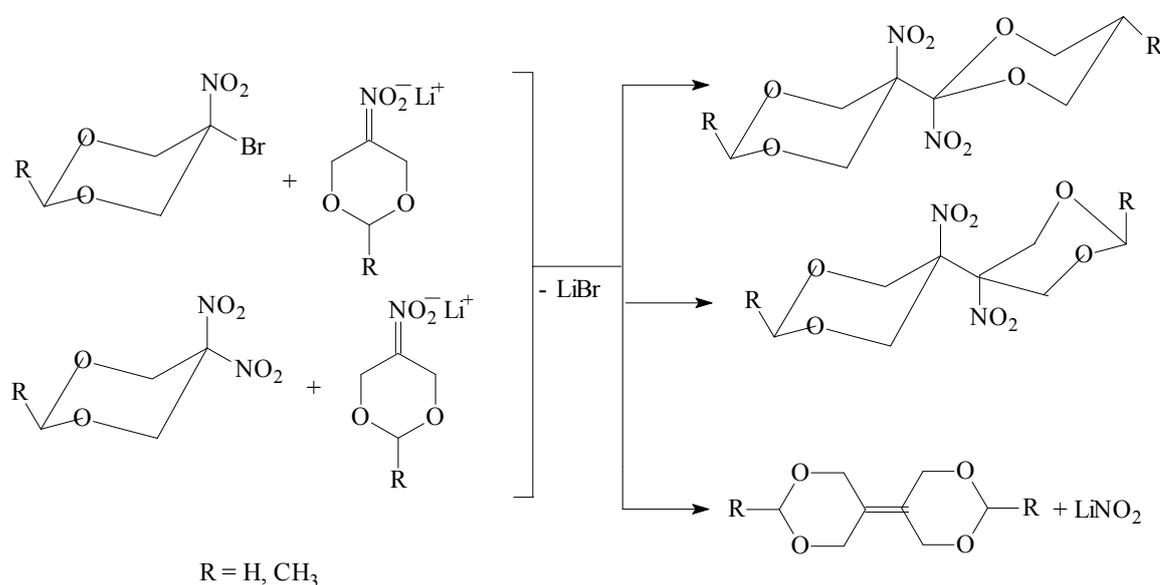
Взаимодействие индивидуальных стереоизомеров 5-бром-5-нитро-2R-1,3-диоксанов с литиевой солью 2-нитропропана или 5-нитро-2R-1,3-диоксана [11] в ДМСО при 20 °С протекает стереоселективно с преимущественным образованием стереоизомерных 5-нитро-5-(2-нитропропил-2)-2R-1,3-диоксанов с аксиальной нитрогруппой или 5,5-би-2R-5-нитро-1,3-диоксанилов с диаксильным расположением двух нитрогрупп. К такому же результату приводит взаимодействие литиевых солей 5-нитро-2R-1,3-диоксанов с 2-бром-2-нитропропаном. Установлено, что соотношение выходов стереоизомеров не зависит от пространственного строения исходных 5-бром-5-нитро-2R-1,3-диоксанов:



Анализ полученных результатов показывает, что природа нуклеофила определяет направление превращений 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана. Если нуклеофильный центр сопряжен с электроноакцепторной группой ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) протекает замещение брома на нуклеофил. В случае несопряженных анионов ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$  и др.) такое взаимодействие невозможно и

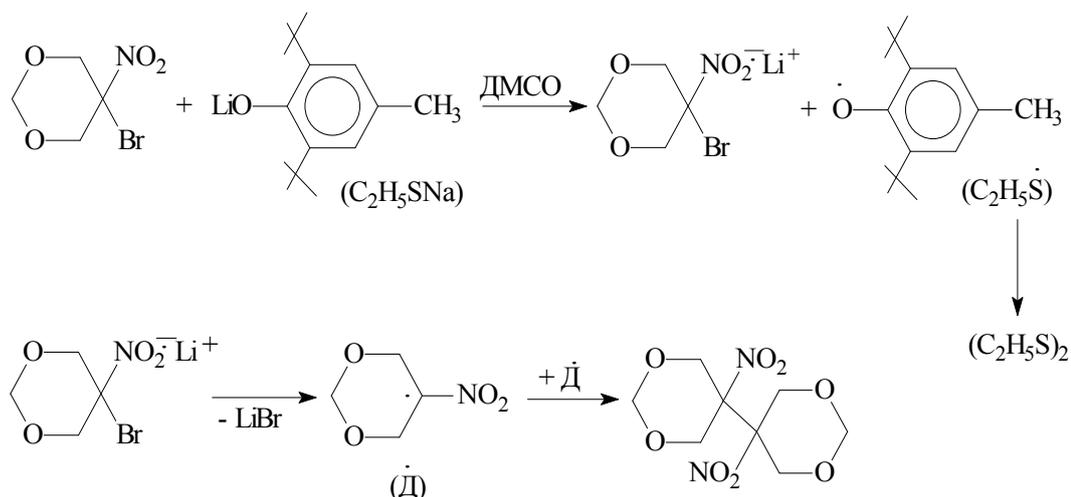
роль нуклеофила заключается только в одноэлектронном восстановлении 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана, и дальнейшие превращения анион-радикала и радикала протекают раздельно [11].

Литиевые соли 5-нитро-1,3-диоксанов выступают как нуклеофильные агенты в ряде реакций нуклеофильного радикального замещения при насыщенном и ароматическом атоме углерода. Так, при взаимодействии 5-бром-5-нитро-1,3-диоксанов с литиевой солью 5-нитро-1,3-диоксана в ДМСО в атмосфере аргона при 20 °С в течение 4 ч. образуются бициклический динитродиоксан и 5,5-(1,3-диоксанил-5-иден) [11]:

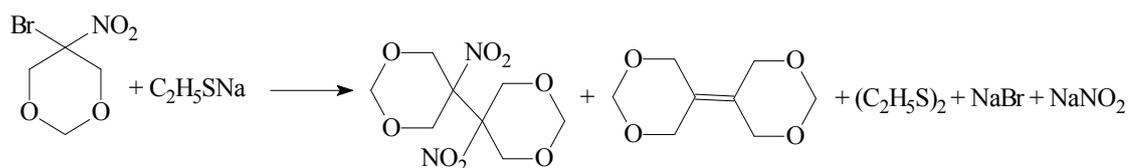


Соотношение выходов продуктов бициклического динитродиоксана и 5,5-(1,3-диоксанил-5-идена) зависит от мольного отношения исходных реагентов. Без УФ-облучения бициклический динитродиоксан не взаимодействует с литиевой солью 5-нитро-1,3-диоксана, что исключает образование 5,5-(1,3-диоксанил-5-идена) через стадию возникновения и денитрации бициклического динитродиоксана.

В результате переноса электрона с инолятами натрия на 5-бром-5-нитро-1,3-диоксан образуется устойчивый феноксильный радикал с лабильным анион-радикалом, который мономолекулярно расщепляется на бромид натрия и 5-нитро-1,3-диоксильный радикал. Рекомбинация последних приводит к бициклическому продукту [139, 140]:

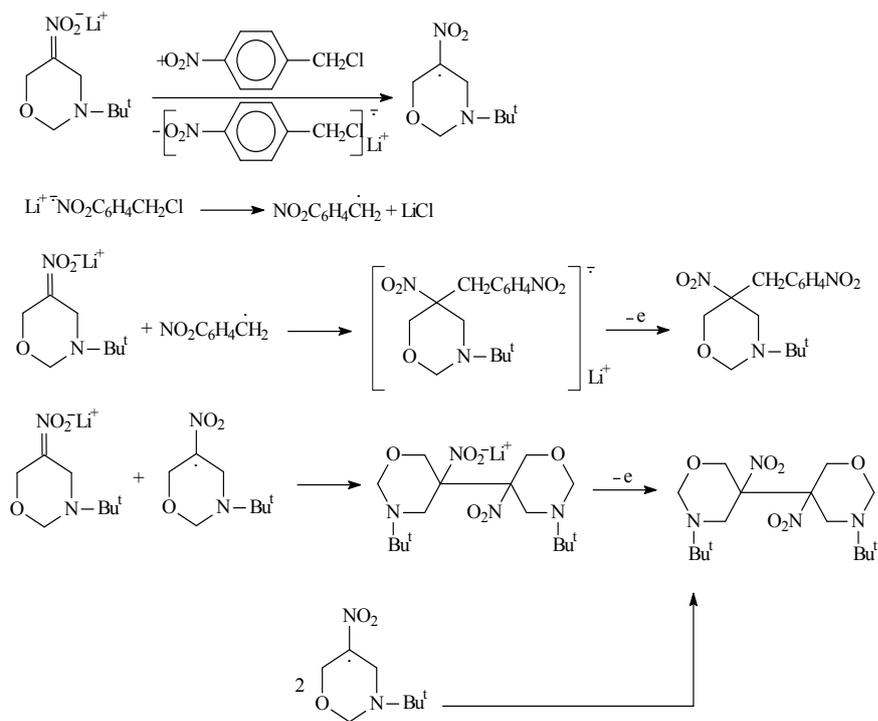


В работе [7] предложен метод получения димерных диоксанов с двойной связью между циклами взаимодействием 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с этилмеркаптидом натрия:

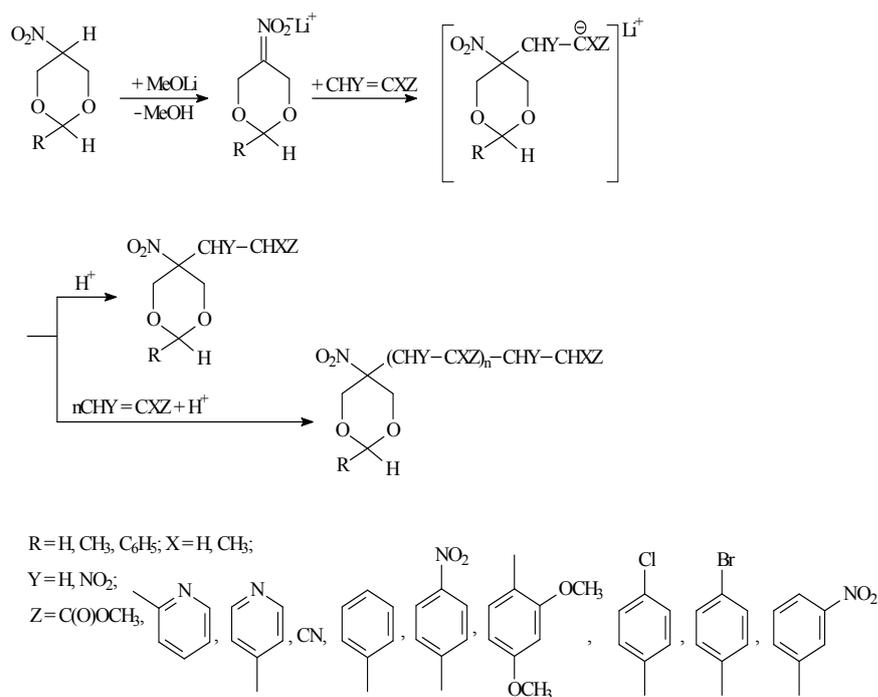


Кроме 1,3-диоксациклоалканов при химическом соприкосновении с литиевыми солями и ионолятами натрия использовались оксазины и пиримидины.

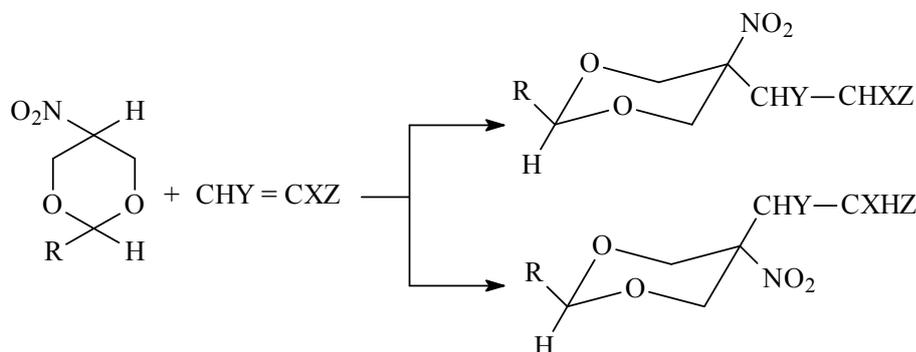
Химическое взаимодействие литиевой соли 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с *p*-нитробензилхлоридом при мольном отношении реагентов 2:1 в ДМСО при нулевой температуре, в инертной атмосфере (аргон) в ходе восемнадцати часов благоприятствует образованию 5-нитро-5-(*p*-нитробензил)-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с выходом 80 – 82 % на превращенный *p*-нитробензилхлорид (конверсия примерно 100 %) и 5,5'-би(5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазинила) с выходом 5 – 10 % [33]. В работах [39, 140–142] предложен следующий механизм реакций:



Исследовано [143–147] взаимодействие 5-нитро-1,3-диоксанов с олефинами, имеющими активированную двойную связь, которое приводит к образованию соответствующих 5-замещенных 5-нитро-1,3-диоксанов. В качестве щелочных веществ использовались спиртовые растворы щелочей, натриевые, литиевые и калиевые соли первоначальных 5-нитро-1,3-диоксанов, алкоголяты щелочных металлов.



В результате взаимодействия 2-замещенных 5-нитро-1,3-диоксанов с олефинами образуются два стереоизомера с разным расположением заместителей в пятом положении гетероцикла [143–147]:



Доказано, что на получение продуктов реакции значительное влияние оказывает, помимо реакции присоединения одновременно идущее химическое взаимодействие анионной теломеризации олефинов с нитродииоксанами. Отношение двух одновременно протекающих химических взаимодействий определяется природой и концентрацией начальных веществ, температуры и вида растворителя [143–147].

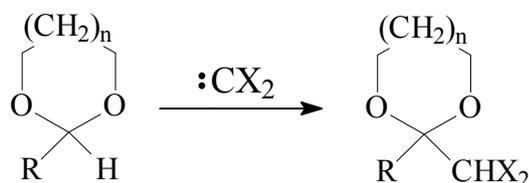
Установлено, что для каждого 5-нитро-1,3-диоксана и противоиона ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ) имеется своя температура реакции, при которой наблюдается максимальный выход целевого продукта. Скорость реакции с калиевыми и натриевыми солями выше, чем с литиевыми [146].

Исследование присоединения солей 5-нитро-1,3-диоксанов к активированным олефинам позволило расширить возможности получения различных 5-замещенных 1,3-дигетероциклогексанов.

#### 2.4 Реакции циклически ацеталей с карбенами различного строения

С середины 1970-х гг. удобный и простой метод генерирования дигалогенкарбенов предложенный М. Макоши [148] нашел широкое применение в органическом синтезе и нефтехимии, что стимулировало Д.Л. Рахманкулова, его учеников и сотрудников (С.С. Злотский, В.В. Зорин, О.Г. Сафиев и др.) исследовать превращения 1,3-диоксациклоалканов под действием этих карбенов.

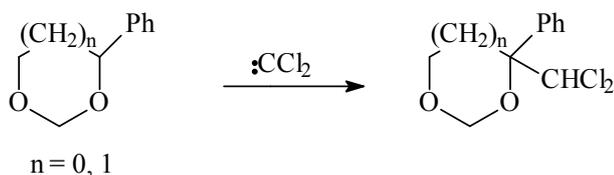
Первые работы, в которых дигалогенкарбены генерировались в среде циклических ацеталей по методу Макоши, показали, что триплетные частицы  $:CX_2$  ( $X=Cl, Br$ ) селективно внедряются по  $C_{(2)}$ -H-связям с образованием соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных с выходом 60 – 90 %:



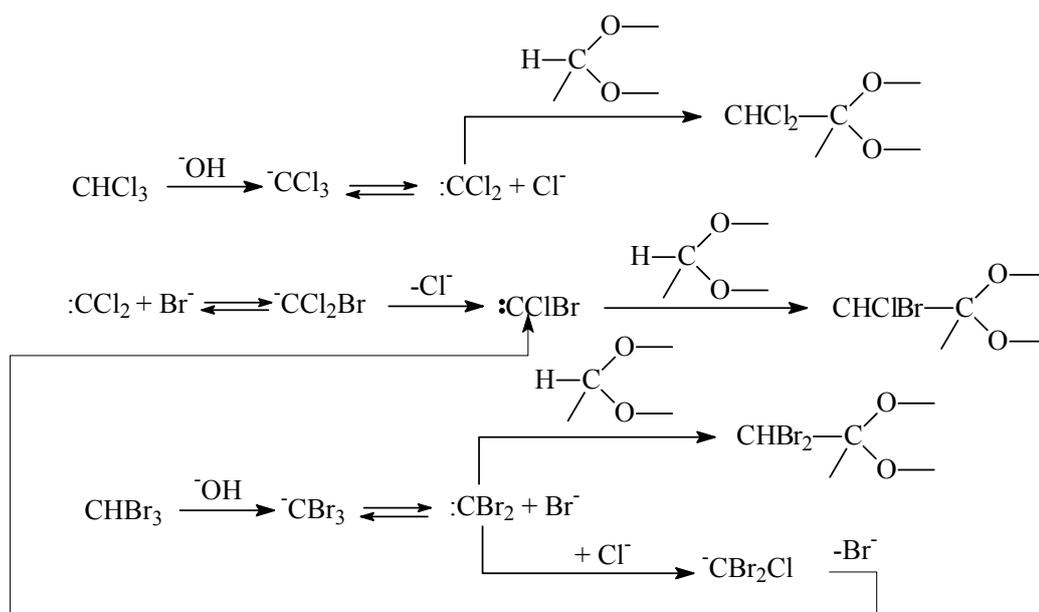
R=алкил, арил; X=Cl, Br; n=0, 1, 2

Скорость реакции и ее селективность определялись в первую очередь типом заместителя R и галогеном X [149]. Лучшие результаты были получены при дихлоркарбенировании ацеталей ароматических альдегидов, содержащих электронно-донорные группы в бензольном ядре. Формали (R=H) уступали в активности ацеталам и выход соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных не превышал 40 % [150].

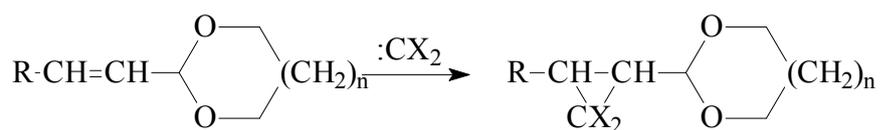
Установлено [151–153], что арильные группы в 4-ом положении цикла активируют  $C_{(4)}$ -H-связи по отношению к частицам  $:CX_2$  и основными продуктами являются соответствующие 4-арил-4-дигалогенметил-1,3-диоксацикланы:



При проведении реакции циклических ацеталей в галоформах  $CHX_3$  в присутствии анионов  $Y^-$  ( $X = Cl, Y = Br^-$ ;  $X = Br; Y = Cl^-$ ) было обнаружено образование 2-хлорбромметилпроизводных. Выдвинуто предположение, что скорость захвата карбенами  $:CX_2$  анионов  $Y^-$  сопоставима со скоростью внедрения этих карбенов по связям  $C^2$ -H циклоацеталей:



В тоже время скорость циклопропанирования олефинов на порядок и более выше чем внедрения карбенов  $\text{:CX}_2$  по  $\text{C}_{(2)}\text{-H}$  связям. Это позволило В.А. Сапрыгиной и др. при дихлоркарбенировании циклических ацеталей непредельных альдегидов получать соответствующие замещенные гем-дихлорциклопропаны [154], при этом в изученных условиях ( $T = 5\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ ) образование 2-дихлорметилпроизводных не происходило:

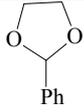
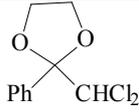
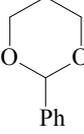
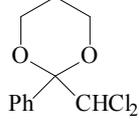
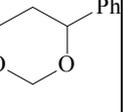
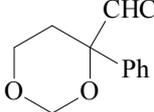
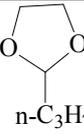
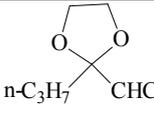


R=алкил, арил; n=0, 1

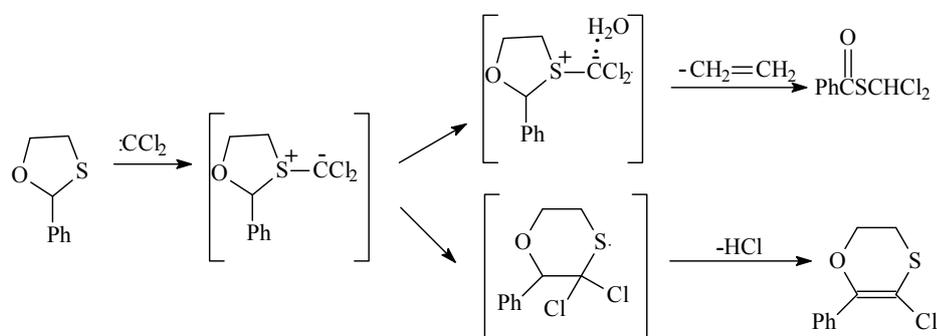
Найдено, что внедрение дигалогенкарбенов по  $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ -связям циклических ацеталей ускоряется под действием ультразвука (УЗ) и микроволнового излучения (МВИ) [155, 156]. В частности, 2-фенил-2-дихлорметил-1,3-диоксациклоалканы были получены в условиях УЗ с выходами более 70% за 5 ч, тогда как при термическом процессе выход за 14 ч не превышал 35% (Таблица 7) [157].

Таким образом, в условиях МВИ выходы продуктов приближались к количественным, а время реакции сокращалось [158].

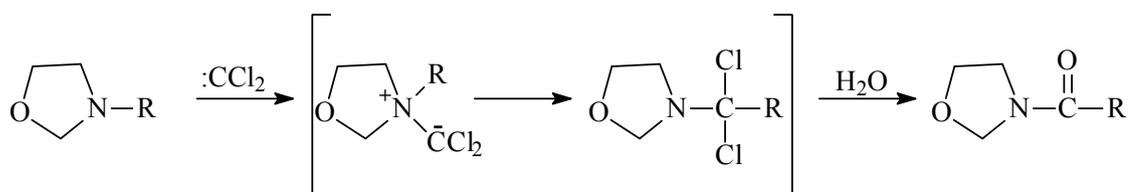
Таблица 7 – Сравнительные выходы продуктов взаимодействия дихлоркарбена с ацетальями при воздействии ультразвука (150 Вт, 22 кГц), МВИ и термическом нагреве, ацеталь : NaOH :  $\text{CHCl}_3 = 1 : 5 : 6$

Исх. ацеталь	Условия					Продукт	Выход, %		
	Термический нагрев		УЗ		МВИ		Терм.	УЗ	МВИ
	Т, С	время, ч	Т, С	время, ч	время, ч				
	50	14	20	5	3		35	74	82
	50	17	20	6	4		48	86	94
	50	19	20	10	7		22	53	67
	50	24	20	7	5		75	91	94

Сотрудники Д.Л. Рахманкулова (В.В. Зорин, О.Г. Сафиев и др.) показали, что дихлоркарбенирование в случае серусодержащих аналогов циклических ацеталей – 1,3-оксатиланов протекает значительно сложнее [159]. На первой стадии образуются илиды, распад которых в зависимости от среды приводит к тиоэфирам, либо замещенным 1,4-оксатиоциклогексенам:



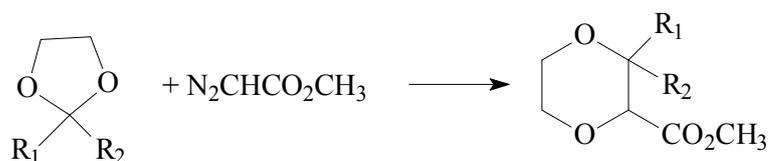
N-алкил-1,3-оксазолидины с дихлоркарбенами также реагируют через стадию образования илидов и основными продуктами после гидролиза  $\text{CCl}_2$ -группы являются N-ацил-1,3-оксазолидины [160]:



R = алкил, арил

В 1980–1990-е гг. в работах зарубежных и отечественных ученых (М. Дойл, Р. Пелличари, О.М. Нефедов, Н.С. Зефирова, А.Г. Толстикова) было показано, что алкоксикарбонилкарбены, полученные при каталитическом разложении диазосоединений, имеют, как правило, синглетное строение и активно внедряются по полярным связям углерод-гетероатом [161–164]. С середины 1990-х гг. в сотрудники школы Д.Л. Рахманкулова (С.С. Злотский, Д.А. Петров и др.) совместно с учениками школы Г.А. Толстикова (В.А. Докичев, Р.М. Султанова) приступили к комплексному и систематическому изучению реакций циклических ацеталей и их гетероаналогов с алкоксикарбонилкарбенами различного строения [165].

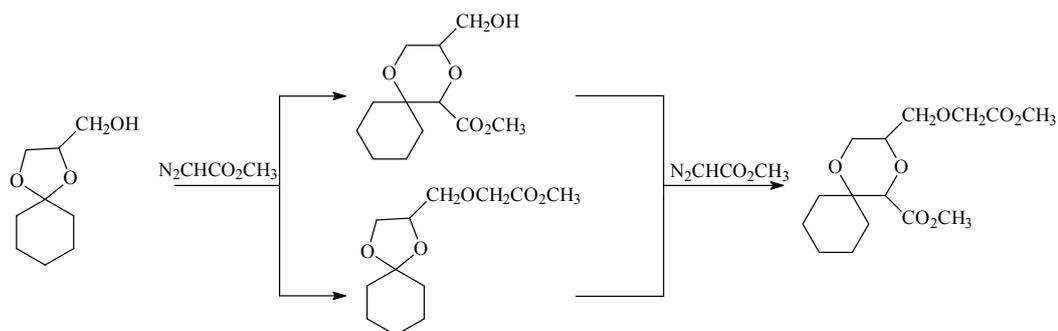
Установлено [166], что метоксикарбонилкарбены, генерируемые из диазоуксусного эфира, внедряются по  $C_{(2)}-O_{(1)}$  углерод-кислородным связям 2-моно- и 2,2-дизамещенных 1,3-диоксоланов с образованием соответствующих 1,4-диоксанов с выходом 70 – 90 %:



$R_1 = \text{изо-C}_3\text{H}_7, R_2 = \text{H}; R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = \text{H}$

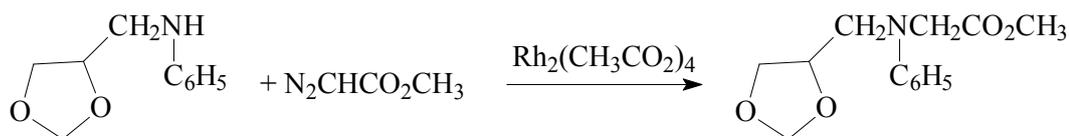
Методом конкурентных реакций было показано, что 2-фенил-1,3-диоксолан в 2 раза активнее, чем 2-изопропил-1,3-диоксолан и в 9 раз активнее, чем 2,2-пентаметилен-1,3-диоксолан [167].

На примере кетали глицерина – 2,2-пентаметилен-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана было показано, что внедрение алкоксикарбонилкарбенов протекает параллельно по двум реакционным центрам, связям  $C-O$  и  $O-H$  [168]:

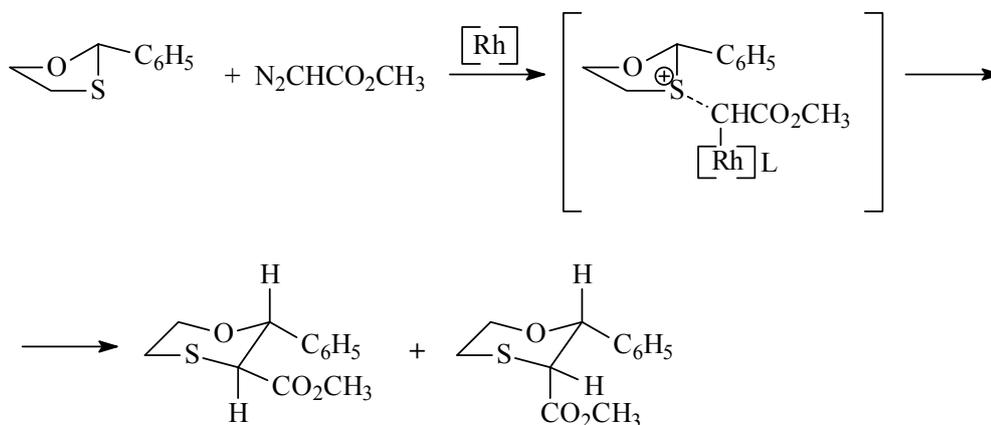


При увеличении концентрации диазосоединений на глубоких стадиях превращения наблюдалось исчерпывающее карбенирование промежуточных веществ с образованием продуктов, содержащих две сложноэфирные группы.

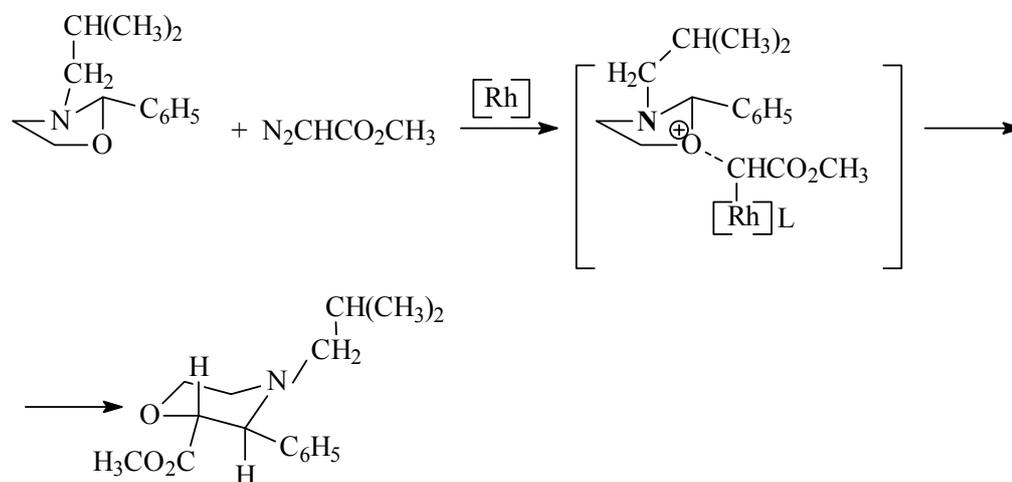
Реакция с вторичными аминами, содержащими 1,3-диоксацикловый фрагмент [169] протекала селективно по связям N-H, с образованием метилового эфира N-фенил-N-(4-метилен-1,3-диоксоланил)аминоуксусной кислоты с выходом более 80%:



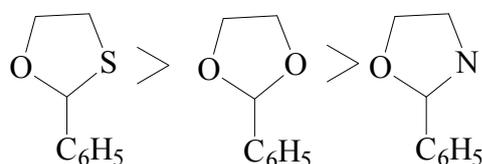
При взаимодействии метилдиазоацетата с 1,3-оксатиоциклоалканами продуктов внедрения метоксикарбонилкарбена по связи C–O не обнаружено [170]. Очевидно, что промежуточные S-илиды значительно устойчивее O-илидов и внедрение протекало региоселективно по C<sub>(2)</sub>–S связям:



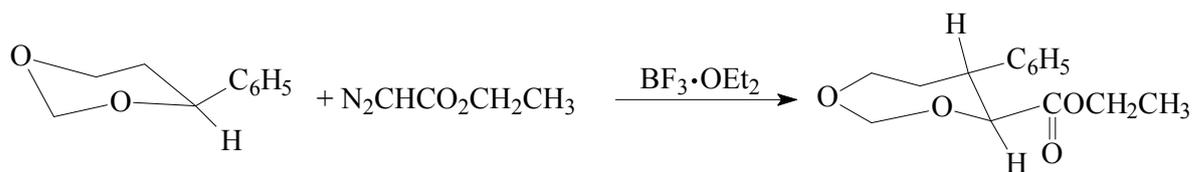
При взаимодействии диазоацетата с 2-фенил-3-изобутил-1,3-оксазолидином был выделен метиловый эфир 4-изобутил-3-фенил-1,4-оксазин-2-карбоновой кислоты с выходом более 50% [157]:



Кинетические исследования показали, что замена в 1,3-диоксолане атома кислорода на атом серы приводит к увеличению реакционной способности гетероциклов, а на атом азота – к ее снижению [170]:

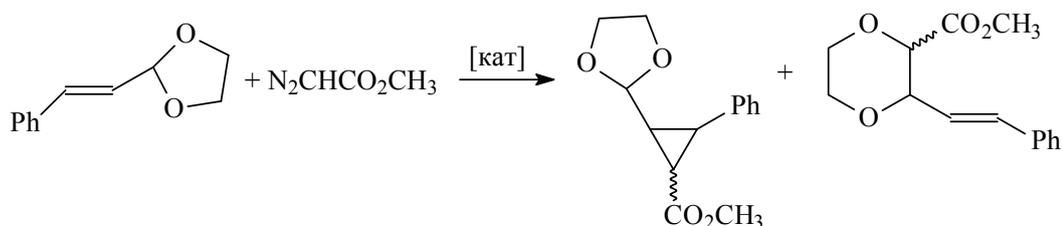


Следует отметить, что при взаимодействии 4-фенил-1,3-диоксана с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты вместо ожидаемого продукта внедрения этоксикарбонилкарбена по связи  $O_{(1)}-C_{(2)}$  образуется этиловый эфир 5-фенил-1,3-диоксепан-4-карбоновой кислоты [171]:

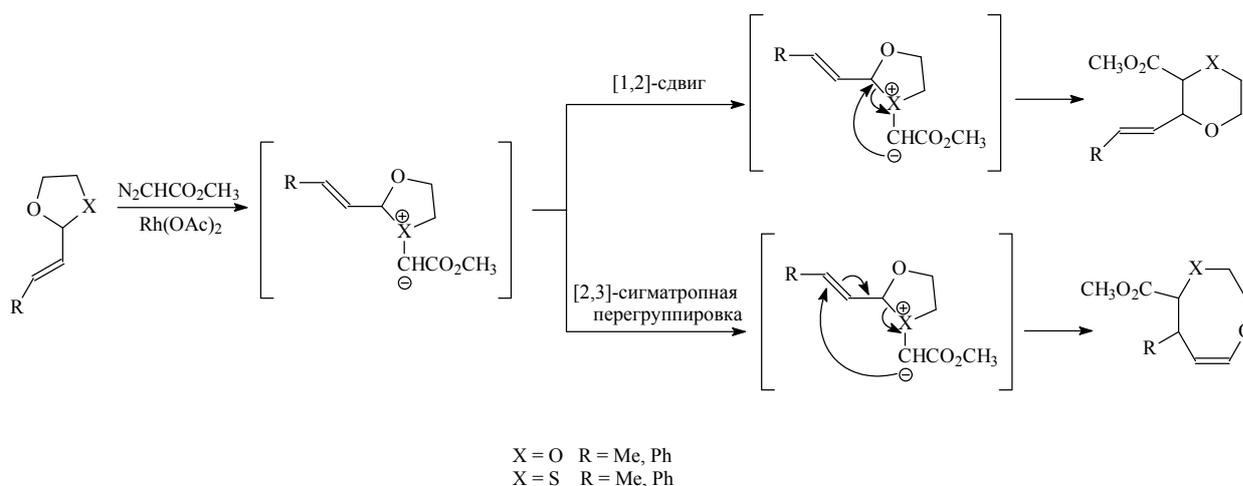


В этом случае внедрение проходит по  $O_{(3)}-C_{(4)}$  углерод-кислородным связям цикла.

Доказано, что использование имидазолиевых солей в качестве сокатализаторов взаимодействия непредельных 1,3-диоксоланов с  $N_2CHCO_2CH_3$  в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  или  $Cu(OTf)_2$  приводит к образованию как продуктов циклоприсоединения по  $C=C$  связи, так и продуктов внедрения по  $C-O$  связям [172]:

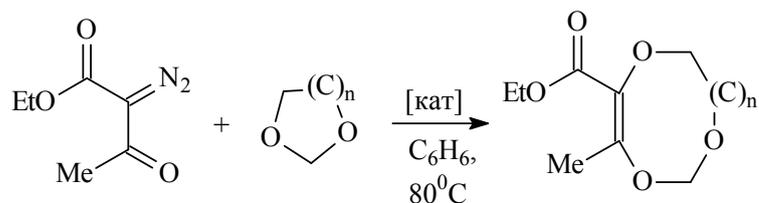


Взаимодействие метилдиазоацетата с 2-алкенил-1,3-диоксациклоалканами протекало по илдному механизму с расширением цикла на один атом углерода, либо на три атома углерода за счет участия боковой винильной группы [173]:



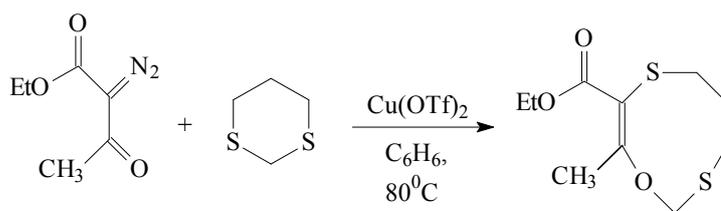
Известно [174–176], что каталитическое разложение диазокетозэфиров приводит к алкоксикарбонилкарбенам способным реагировать по полярным связям углерод-гетероатом по схеме [3+2]-присоединения. Этот подход был использован С.С. Злотским, Р.М. Султановой, Г.З. Раскильдиной и др. для перехода от 1,3-диоксациклоалканов к полифункциональным макрогетероциклам [177].

Так, при взаимодействии диазокетозэфира с 1,3-диоксоланом, 1,3-диоксаном и 1,3-диоксепаном в присутствии  $Cu(OTf)_2$  образуются полиоксамакроциклы:



Максимальные выходы (70 – 90 %) достигнуты при использовании пятизвенных циклических формалей. Установлено, что расширение цикла происходит в результате атаки карбеноидной частицы по атому кислорода циклических ацеталей с получением О-илидов, которые в дальнейшем циклизируются в соответствующие триоксамакрогетероциклы.

Взаимодействие diaзокетозфира с 1,3-дитианом приводит к образованию этилового эфира 9-метил-5,6-дигидро-4Н-3,7-оксонин-8-карбоновой кислоты с выходом 75% [178]:



В ряду полученных замещенных макроциклов обнаружены соединения, обладающие высокой антиоксидантной и антимикробной активностью [179].

## Выводы по главе 2

Систематизированы результаты исследований, проведенных в научной школе проф. Д.Л. Рахманкулова:

- по гомолитическим реакциям циклических ацеталей;
- по гетеролитическим превращениям 1,3-диоксациклоалканов;
- по ион-радикальным реакциям циклических ацеталей и их гетероаналогов;
- по превращениям 1,3-диоксациклоалканов под действием карбенов различного строения.

## ГЛАВА 3

# ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1 Ингибиторы коррозии

В конце 1970-х гг. в УНИ в результате сотрудничества кафедр «Материаловедение» (заведующий Э.М. Гутман) и «Общая и аналитическая химия» (заведующий Д.Л. Рахманкулов) исследовалось применение ацеталей и их гетероаналогов в качестве ингибиторов коррозии [180, 181]. Было найдено, что ацетали можно использовать в качестве ингибиторов коррозии без учета действия механических нагрузок на образец, и в отдельных случаях, в качестве ингибиторов механохимической коррозии. Перед исследователями стояла задача изучить теоретические вопросы ингибирования металлов, находящихся в напряженном состоянии, и создать на этой основе эффективные ингибиторы механохимической коррозии. Исследования и разработки проводились комплексно и охватывали различные области:

1. Разработка теории, методики разработки и изучения антикоррозионных агентов под напряжением на базе материалов нефтяной химии, а также отработки методов, позволяющих всесторонне оценить ингибирующие свойства соединений.
2. Создание и использование антикоррозионных агентов, эмульгаторов, поверхностно активных веществ, бактерицидов и фунгицидов в нефтяной и газовой промышленности.
3. Отработка технологии производства и применения ингибиторов коррозии на нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях.
4. Разработка инновационных технических устройств: глубоких анодных заземлителей разного устройства, катодных и анодных станций, протекторной охраны магистральных нефтяных труб.

В УНИ была создана Научно-исследовательская лаборатория фундаментальных исследований ингибиторов коррозии под руководством проф.

Д.Е. Бугая, в которой испытывались новые соединения, полученные на кафедре ОАХ, в НИИ ТОС и НИИ Реактив. В лаборатории проходили технологическую и преддипломную практику студенты, обучающиеся по специальности «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» (МК). Многие продолжали начатые научные исследования в аспирантуре.

В числе первых исследований по разработке ингибиторов коррозии в школе Д.Л. Рахманкулова была работа А.И. Габитова [182], в которой разработаны методы синтеза ряда производных циклических ацеталей – перспективных ингибиторов коррозии: 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана, 4-алкоксиметил-1,3-диоксоланов, ди(4-метиленокси-1,3-диоксолан)изобутилена, 4-метилен(N-метиламиноэтанол)-1,3-диоксолана, 4-фенилоксиметил-1,3-диоксолана, 4-(4-метилфенокси)метил-1,3-диоксолана и т.д.

Анализ свойств полученных ацеталей и их аналогов в среде NACE (5,0 % NaCl + 0,51 % CH<sub>3</sub>COOH + 3,4 г/л H<sub>2</sub>S) при дозировке полученных соединений 0,1 г/л показал высокий защитный эффект.

А. Сапаровым установлено [183], что синтезированные замещенные ацетали: 2-хлор-1,5-бензо-1,3-диоксолан, 2,2<sup>1</sup>-би(4,5-бензо-1,3-диоксолан), 4,5-бензо-1,3-диоксолан, 5,6-бензо-1,4-диоксан уменьшают скорость разрушения стали в высокоминерализованной среде.

2-Этокси-4,5-бензо-1,3-диоксолан и бензо-1,3-диоксолан проявляют защитный эффект как ингибиторы кислотной коррозии. Применение 2-бутокси-4,5-бензо-1,3-диоксолана, который проявляет защитный эффект от сульфидного растрескивания трубной стали, позволяет повысить коррозионно-механическую прочность трубной стали и снизить температуру застывания ингибитора [183].

Г.Т. Терегуловой показано [184], что смесь пяти- и шестичленных циклических ацеталей с нонил-, децил-, аллил- и метиллилгруппами тормозит сульфидное растрескивание и коррозионно-механическую прочность трубных сталей.

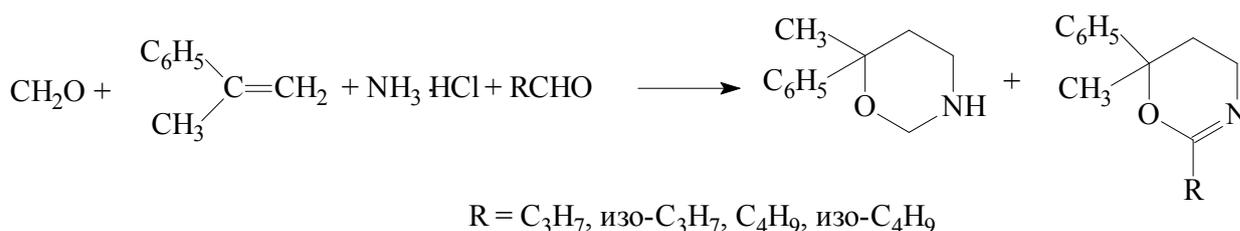
Примером одного из высокоэффективных антикоррозийных агентов является 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан [185]. А.В. Тюрин получил его

конденсацией  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в среде кислотного катализа с добавлением в реакционную смесь эмульгатора, что позволило увеличить выход продукта до 98 %. Им была разработана технология получения 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана на опытно-промышленной установке: конденсация  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом осуществлялась в промышленном изотермическом реакторе объемом 20 м<sup>3</sup> при температуре 70 – 90 °С, использовался катализатор КУ-2-8 10% масс., эмульгатор ОП 4% масс., продолжительность реакции 34 ч при выходе целевого продукта 97%. Защитный эффект ингибитора составил 92–94 %, что позволило внедрить его на нефтепромыслах производственного объединения «Башнефть».

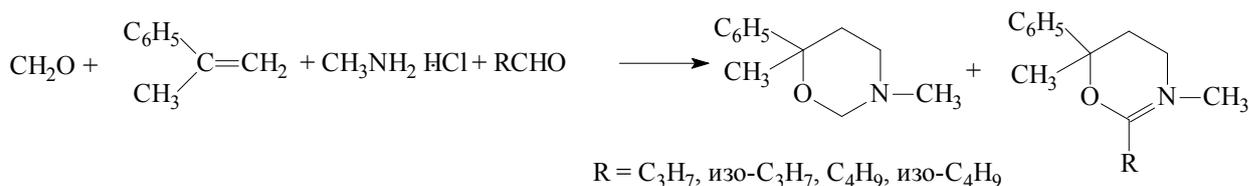
В работе [186] показано, что перспективными ингибиторами коррозии нефтепромыслового оборудования являются 4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксан, 4,4-диметил-1,3-диоксан, 5(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан, 3-метилбутандиол-1,3, 4-метилтетрагидропиран, 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран.

Исследование закономерностей и механизма протекания электрохимических реакций при коррозии сталей позволило установить, что замещенные 1,3-диоксаны и пираны являются ингибиторами катодного типа. 3-Метилбутандиол-1,3 относится к ингибиторам катодно-анодного типа. Механизм защитного действия данных соединений связан с химической адсорбцией на металлической поверхности 1,3-диоксанов, физической адсорбцией пиранов и специфической адсорбцией 3-метилбутандиола-1,3 [187–190].

Эффективными ингибиторами коррозии оказались замещенные 1,3-оксазины, которые были получены из доступного нефтехимического сырья [191]. Получение 2-алкил-6-метил-5,6-дигидро-1,3-оксазинов осуществлено по схеме:



Если заменить хлористый аммоний метиламингидрохлоридом, то образуются тетрагидро-1,3-оксазины:

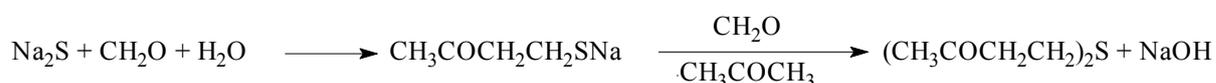


В работе [192] предложена технологическая схема получения 6-метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазина, защитный эффект которого составил 94–95 %.

А.Б. Лаптев [193] изучал ингибиторы коррозии низколегированной стали марки 17Г1С. Найдено, что 2,4,8,10-тетраоксоспиро-5,5-ундекан, 5-метил-5-ацетил-1,3-диоксан, изобутил(2-триметилсилокси(этил)-циклогексан-2-он, 1-ил)метиламин (ацетали и их производные) и композиция на базе пиранов (67 %) и алкилимидозолинов (33 %) являются эффективными веществами, замедляющими процесс общей коррозии и коррозионно-механического разрушения низколегированных сталей в сероводородных высокоминеральных средах.

Внедрение ингибитора Реакор-1 в НГДУ «Краснохолмскнефть» (АНК «Башнефть») в период 01.02.94 – 05.04.94 позволило снизить количество отказов трубопроводов по причине коррозии в 2 раза.

Ингибирующую активность проявили кетосульфиды, полученные в работе [194] тиометилированием кетонов формальдегидом с меркаптидами, сульфидом или гидросульфидом натрия:



В числе исследованных индивидуальных кетосульфидов наиболее высокие адсорбционные и защитные свойства проявляли: 3-метил-5-тиогексан-2-он (КСФ1), 3-метил-5-тиогептан-2-он (КСФ2), 3,6-диметил-5-тиогептан-2-он (КСФ3), триметил-7-тиобицикло-[2,2,2]-октан-2-он (КСФ4), 3,7-диметил-5,7-диметил-5-тиононан-2,8-дион (КСФ5) [195–197].

При нанесении указанных реагентов на поверхность стали образуются пленки, которые защищают сталь от нежелательного влияния коррозионной среды и устойчивы при механических нагрузках на металл. КСФ1-КСФ4 и КСФ5 обладают разным механизмом взаимосвязи с металлической поверхностью. Так, 3-метил-5-тиогексан-2-он, 3-метил-5-тиогептан-2-он, 3,6-диметил-5-тиогептан-2-он, триметил-7-тиобицикло-[2,2,2]-октан-2-он защищают металл в результате донорно-акцепторного взаимодействия активных центров молекул с ионами железа. КСФ5 сорбируется на стальной поверхности за счет электростатического взаимодействия его молекул с ионами железа.

На ингибирующую активность исследовались вещества, образующиеся в качестве побочных продуктов на предприятиях нефтехимии. Так, в работе [198] исследован защитный эффект фракции синтетических жирных кислот (СЖК)  $C_{10}$ - $C_{14}$ ,  $C_{14}$ - $C_{16}$ ,  $C_{17}$ - $C_{20}$  и кубового остатка синтетических жирных кислот (КО СЖК). Показано, что наибольшей ингибирующей активностью обладает КО СЖК. С целью разработки антикоррозионных агентов и уменьшения температуры застывания и вязкости изучены композиции на базе КО СЖТ с добавками растворителей и поверхностно-активных веществ. Разработано 4 новых композиции ингибитора коррозии. Наибольшей степенью защиты обладала композиция Реакор-8 с содержанием компонентов: КО СЖТ – 75,0 мг/л, нефрас – 50,0 мг/л, отходы растительного масла – 15,0 мг/л [198, 199].

Ю.Н. Эйдемиллер в качестве антикоррозионных агентов были исследованы комплексы, в состав которых входили соли переходных металлов. Наиболее перспективными оказались: тетраметилметилендиамин (ТММДА), комплекс ТММДА фосфорнокислый +  $ZnCl_2$ , комплексы 1,2,4-бистриазолилметана с  $NiCl_2$  и  $ZnCl_2$  [186]. На базе исследованных гетероароматических оснований и их комплексов с солями переходных металлов, созданы новые противокоррозионные реагенты [199].

В результате исследований по разработке ингибиторов коррозии под руководством проф. Д.Л. Рахманкулова были получены десятки новых

ингибиторов коррозии для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, изданы монографии [200–207].

### 3.2 Реагенты для флотации углей

В научной школе Д.Л. Рахманкулова были разработаны методы синтеза реагентов для флотации углей, а также для флотации и экстракции благородных металлов и трансурановых элементов [208–227].

Флотируемость углей во многом определяется свойствами и структурой используемых флотореагентов. На практике флотации в качестве реагентов-вспенивателей широко применяются отходы и технические продукты нефтехимических производств, в том числе содержащие 1,3-диоксаны и их производные. 1,3-Диоксаны как самостоятельные реагенты также обладают эффективностью действия при флотации угля и графита. 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 флотируемостью угольных частиц. Перспективным направлением является использование 1,3-диокса-2-силациклогексанов в виде добавок к более доступным реагентам.

Установлено специфическое взаимодействие производных 1,3-диоксана с угольной поверхностью. Природа их адсорбции на угле отлична от простой физической адсорбции, что в свою очередь влияет на прочность их закрепления и, в конечном итоге, на флотационную активность и селективность действия. Изменение флотационной активности 1,3-диоксациклов определяется строением и структурой углеводородных заместителей. Лучшие результаты получены для соединений, имеющих более длинную цепочку в углеводородном заместителе. Увеличение цикла также приводит к увеличению выхода концентрата. Хлорзамещенные 1,3-диоксаны проявляют большую флотационную активность.

Соединения класса ацеталей были испытаны в качестве добавок к аминам при флотации руд. Испытания показали, что использование для флотации калийных руд в качестве реагентной смеси собирателя аминов и реагента УНИКОС (смесь диоксановых спиртов и их эфиров) позволяет достичь хороших флотационных показателей при меньшем расходе собирателя вследствие пептизации аминов и более равномерного покрытия кристаллов хлористого калия. Для извлечения редких и рассеянных элементов, при флотации сульфидов цветных металлов предложено использовать в качестве собирателя реагенты, относящиеся к классу ацеталей.

### **3.3 Реагенты для нефтепромысловой химии**

В 1970-х гг. в отечественном ТЭК возникла проблема увеличения нефтеотдачи месторождений, эксплуатирующихся более 30–40 лет [228–232]. В первую очередь это касалось нефтяных районов Волго-Уральского региона (Республики Татарстан и Башкортостан, Самарская, Оренбургская, Пермская области и др.) [233–236].

Известные и широко используемые методы увеличения нефтеотдачи (МУН) включали применение многокомпонентных водных составов для обработки (промывки) призабойных зон с целью разрушения гипсо-углеводородных отложений и, как следствие, увеличения проницаемости пластов. В качестве основных компонентов промывочных жидкостей использовались минеральные и органические кислоты, ингибиторы коррозии, ПАВ и др. [237–239].

Исходя из полученных в научной школе результатов, проф. Д.Л. Рахманкулов совместно с сотрудниками УГНТУ, специалистами в области добычи нефти В.И. Мархасиным, Б.И. Мастобаевым, С.Г. Конесевым и др. обосновали применение в качестве добавок-присадок к водным составам некоторых циклических ацеталей и их производных.

Было найдено, что растворитель для очистки призабойной зоны терригенных пластов в газовых скважинах, который представлял собой 1 – 5 %-ный водный раствор 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) способен эффективно

удалять фильтрат глинистого раствора. Установлено, что положительный эффект достигался за счет отсутствия у ДМД пенообразующей способности и склонности к образованию стойкой эмульсии. Этим ДМД выгодно отличался от широко применяемого в то время ПАВ – смеси оксиэтилированных алкилфенолов. Лучшие результаты были получены при применении 3%-ного водного раствора ДМД, который в 2 – 2,5 раза эффективнее удалял фильтрат глинистого раствора по сравнению с аналогичным раствором ОП-10.

Для повышения эффективности вытеснения нефти из пласта необходимо разрушать асфальтосмолопарафиновые вещества (АСПО) которые осаждаются на поверхности металла и забивают межтрубное пространство [240].

Установлено, что водные композиции, содержащие ДМД (концентрация 25 – 40 об.%) хорошо растворяют и удерживают в объеме в виде микроэмульсий частицы смол и асфальтенов. Это позволило повысить коэффициент извлечения нефти в 1,5 – 2 раза для терригенных и карбонатных коллекторов.

Известно, что АСПО накапливаются в призабойных зонах водонагнетательных скважин, что затрудняет процессы обводнения и приводит к снижению нефтеотдачи [241]. Было найдено, что удаление АСПО водным раствором ДМД (концентрация 1–5 %) в ряде случаев улучшало приемистость водонагнетательных скважин. Максимальный эффект достигался при последовательной обработке ствола скважины чистым ДМД, с последующим закачиванием 5 %-ного водного раствора ДМД. В лабораторных экспериментах было установлено, что ДМД в этих условиях проникал в нефть, и снижал ее вязкость. Под действием ДМД высокомолекулярные парафины и асфальтены растворялись за 2–3 ч, тогда как при использовании керосина для достижения аналогичного эффекта требовалось более 200 ч [242].

Был предложен состав для удаления АСПО, основными компонентами которого являлись диацетат этиленгликоля, диэтилформаль и 1,3-диоксолан. При его применении достигалась степень растворения АСПО (более 85 %), тогда как в этих условиях смесь керосина и  $CCl_4$  обеспечивала степень растворения АСПО только на 50%. Кроме того, предложенный состав не содержал четыреххлористый

углерод, выделяющий свободный хлор и хлористый водород, благодаря чему не происходило интенсивной коррозии технологического оборудования и загрязнения окружающей среды.

Эффективной оказалась замена  $\text{CCl}_4$  в известной композиции (керосин 80% :  $\text{CCl}_4$  20 %) на различные производные 1,3-диоксана. Использование этих реагентов обеспечивало степень растворения АСПО более 70 %, тогда как у прототипа она не превышала 50 %.

На базе пиперилена получена смесь алкенил-1,3-диоксана, которая на 94% разрушала АСПО. Промышленный реагент – смесь керосина и ацетона (65 : 35) в этих условиях в 3 раза менее активна. Дополнительным преимуществом алкенил-1,3-диоксанов являлась меньшая летучесть и взрывоопасность.

С целью расширения ассортимента реагентов, способных эффективно растворять АСПО, Д.Л. Рахманкуловым рассматривались и другие классы органических веществ. Так, побочный продукт производства изопрена из ДМД 4-метил-5,6-дигидро[2Н]пиран также оказался успешным растворителем АСПО.

Промышленные *бис*-амины также оказались способны на 75–85 % растворять АСПО. Лучшие результаты были получены при использовании тетраметил- и тетраэтил-*бис*-аминов.

В работах Д.Л. Рахманкулова, посвященных квалифицированному использованию побочных продуктов нефтехимии, отмечалось, что композиции, содержащие полихлоралканы и 1,3-диоксаны способны растворять АСПО на 85 – 90 % за 1 ч, однако образование  $\text{HCl}$  и увеличение скорости коррозии не позволяют рассматривать их в качестве промышленных реагентов.

В процессах бурения для промывки и продувки скважин применяются многокомпонентные растворы и газообразные смеси [243]. Предложено в качестве добавок в буровые растворы использовать некоторые циклические ацетали. Для промывки скважин, в условиях сероводородной коррозии, была доказана эффективность использования 4-фенил-1,3-диоксана (ФД) в диапазоне концентраций 0,05 – 0,1 масс. %. Установлено, что при использовании ФД по

сравнению с известными присадками скорость разрушения стали в условиях сероводородной коррозии, снижалась в 2 – 2,5 раза [244].

Применение 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана усиливало смазочные и противоизносные свойства бурового раствора. При этом антикоррозионные свойства промывочных жидкостей, содержащих 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан в концентрации 0,1–0,4 % на 80–90 % выше, чем с добавкой ФД.

Исследования показали, что при использовании в качестве добавки ДМД в концентрации 0,8 – 1,2 об. % улучшались смазочные и противоизносные свойства промывочных жидкостей при одновременном повышении антикоррозионных свойств. Доказано повышение степени защиты металлов и оборудования от сероводородной коррозии на 90 % по сравнению с традиционными ПАВ – ОП-10.

Найдено, что кубовый остаток промышленного производства ДМД, содержащий оксиметил-1,3-диоксаны, может успешно применяться в качестве стимулятора растворения гипсово-углеводородных отложений. Использование реагента, представляющего собой 8%-ный водный HCl с добавкой 0,25 – 0,3 % кубового остатка повышало скорость растворения гипсово-углеводородных отложений в 3 раза (с 3,2 г/мин до 9,0 г/мин) и обеспечивало защиту от коррозии на 90 – 95 %.

В процессах бурения скважин и заводнения нефтяных пластов происходит внесение в пласт микроорганизмов различных физиологических групп, в частности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), продуцирующих в результате своей жизнедеятельности сероводород. Их роста размножение вызывают большие проблемы при разработке нефтяных месторождений.

С целью расширения ассортимента реагентов, подавляющих рост СВБ Д.Л. Рахманкулов с сотр. предложили в качестве бактерицида водный раствор пропиламиноэтанола в концентрации 0,05 – 0,1 % мас. При его использовании происходило 100 % подавление роста СВБ, тогда как известный реагент – акролеин в этих же условиях подавлял рост лишь на 63 %. Исследования показали, что для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих

бактерий было целесообразно использовать ДМД, который при концентрации 0,01 % позволял достигать 80 % степени подавления роста СВБ.

Побочный продукт расщепления ДМД в изопрен – 4-метил-5,6-дигидропиран (МДГП) также оказался хорошим реагентом для подавления роста СВБ. При минимальной концентрации 0,001 г/л он подавлял рост сульфатовосстанавливающих бактерий на 78 %.

Среди аналогов циклических ацеталей Д.Л. Рахманкулов с сотр. нашли вещества класса замещенных 1,3-оксазоциклоалканов, обладающие высокими бактерицидными свойствами. Практически полное подавление роста СВБ достигалось при концентрации замещенных 1,3-оксазоциклоалканов 50–500 мг/л в закачиваемой в пласт воде.

Кроме того, указанные реагенты и МДГП предотвращали сероводородную и микробиологическую коррозию, что позволяло в 2–3 раза сократить частоту аварийных ситуаций при эксплуатации нефтепромыслового оборудования.

3-Циклогексил-5-хлорметил-1,3-оксазолидин показал 100% степень подавления СВБ при концентрации 0,1% мас., тогда как при использовании прототипа – 2,4-дихлорфенола, степень подавления не превышала 56%.

Из приведенных данных следует, что замещенные 1,3-дигетероциклоалканы благодаря способности хорошо совмещаться с водно-органическими средами и растворять смолы и нефтеполимеры, представляют значительный интерес в качестве реагентов и компонентов в нефтепромысловой химии. Соединения этого ряда способны подавлять рост СВБ, что дополнительно определяет их преимущества по сравнению с известными составами.

### **3.4 Гербициды и другие средства защиты растений**

Синтезированные в научной школе Д.Л. Рахманкулова циклические ацетали и их производные были исследованы на гербицидную, рострегулирующую и другие виды биологической активности.

Так, в работе [245] установлено, что 4-(1,1,3-тригидроперфторпропокси)-метил-1,3-диоксолан, 6,8,10-триокс-1,5,5,7,7,9,9,11,11,15-декагидроперфторпентадекан, *бис*(1,1,5-тригидроперфторамилокси)метиловый эфир, 1,1-ди(1,1,5-тригидроперфторамилокси)этан и 1,1-ди(1,1,3-тригидроперфторпропокси)-2-метилэтан обладают способностью стимулировать рост проростков пшеницы, салата (повышение всхожести на 7–20 %).

В качестве почвенных гербицидов предложены моноацетали и ди(этилтио)диметилсилан, 5-нитро- и 2-фенил-5-нитро-1,3-диоксаны, которые ингибируют рост растений класса однодольных и двудольных [246]. Высшие N,N-диалкиламида являются высокоселективными гаметоцидами, позволяющими повысить урожайность пшеницы на 20–30 % [247].

Высокой гербицидной активностью обладают: 2,4,4-триметил-2-фенокси- и 2,4,4-триметил-2-изобутироксид-1,3-диокса-2-силациклогексаны [248], 5-нитро-2-R-5-R'-1,3-диоксаны [249], 2-хлорпропилформиат и 3-хлорбутилформиат [250], хлорпроизводные серусодержащих ацеталей [251], производные 1,3-диоксолана [252], производные пиримидина [253]. Рострегулирующую активность также проявляют моноэфиры гликолей, фурилсодержащие ациклические спиртоэфиры и амины, оксазины.

Исследования замещенных циклических ацеталей и их производных на гербицидную активность продолжаются в настоящее время. Так, в работе [254] показано, что алкокси- и амино-*гем*-дихлорциклопропаны обладают противозлаковой активностью. 2-Метил-2-изопропил-1,1-дихлорциклопропан и *бис*(1,1-дихлор-2-метилциклопропан) проявили гербицидную активность на посевах огурца и подсолнечника.

Многие производные циклопропанкарбоновых кислот являются биологически активными веществами. Среди них найдены соединения с гербицидным, инсектицидным и пестицидным действием [255–257].

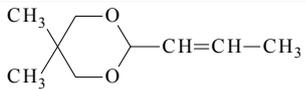
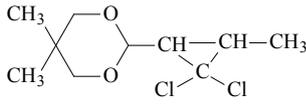
В работе [258] эффективными рострегулирующими агентами для однодольных сельскохозяйственных культур являются 2-дигалогенметил-1,3-диоксоланы.

В работе [259] доказано, что 2-(2',2'-дихлор-3'-метилциклопропил)-5,5-диметил-1,3-диоксан оказывает эффективное гербицидное воздействие на подсолнечник. Также эффективное ингибирование развития подсолнечника проявляет 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолан, который превосходит эталон-октапон-экстра по активности в 2 раза. На пшенице эффективно подавляет рост побега в 2 раза в сравнении с эталоном – октапон-экстра [260].

Результаты исследований [258] показали, что по отношению к пшенице гербицидная активность 3-(аллилокси)пропан-1,2-диола близка к эталону. При исследовании гербицидной активности на горохе гетероциклического спирта 4-[(окси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолана и гликолей 3-(аллилокси)пропан-1,2-диола, 3-(бензилокси)пропан-1,2-диола найдено, что указанные вещества превосходят эталон, а 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан в концентрации 10 мг/л соответствует эталону.

Гербицидная активность на рост и массу побега подсолнечника 2-(1'-пропенил)-5,5-диметил-1,3-диоксана и 2-(2',2'-дихлор-3'-метилциклопропил)5,5-диметил-1,3-диоксана [263–266] приведена в Таблице 8.

Таблица 8 – Гербицидная активность некоторых 1,3-диоксанов

Препарат	Концентрация, мг/л	Длина побега		Масса побега	
		Средняя, мм	% ингибирования	Средняя, г	% ингибирования
Контроль	-	52,6	-	0,21	-
	5	32,6	38,0	0,18	14,3
	10	32,6	38,0	0,21	0
	5	29,6	43,7	0,15	28,6
	10	32,4	38,4	0,17	19,0
Октапон 20 % д.в.	5	21,3	59,5	0,15	28,6
	10	19,8	62,3	0,14	33,3

Одним из последних является исследование гербицидной активности производных салициловой, монохлоруксусной и терефталевой кислот, содержащих гетероциклический фрагмент [267]. Также к недавним исследованиям на гербицидную активность относится анализ влияния эфиров и амидов монохлоруксусной кислоты, содержащих 1,3-диоксолановый и *гем*-дихлорциклопропановый фрагменты [268]. По результатам исследований установлено, что (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил(2,4-дихлорофенокси)ацетат оказывает максимально ингибирующее воздействие на пшеницу. На горох наибольшее ингибирующее воздействие оказало производное пиперазина, содержащее *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент (1-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]-4-(феноксиацетил)пиперазин).

Полученные в научной школе Д.Л. Рахманкулова реагенты и композиции для различных отраслей экономики, защищенные авторскими свидетельствами и патентами, представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Авторские свидетельства и патенты научной школы в 1970 – 2000 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

### **Выводы по главе 3**

Полученные в научной школе проф. Д.Л. Рахманкулова результаты исследований позволили значительно расширить область практического применения продуктов на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов. Среди соединений данных классов были найдены эффективные растворители красок и лаков, пластификаторы, экстрагенты, эмульгаторы, стабилизаторы эмульсий, дисперсий, перспективные реагенты для флотации углей. Кроме того, циклические ацетали оказались востребованы в качестве компонентов топлив и смазочных масел, ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования, растворителей АСПО и бактерицидов, подавляющих рост СВБ. Ряд циклических и ациклических ацеталей показал эффективность в качестве гербицидных и ростстимулирующих средств.

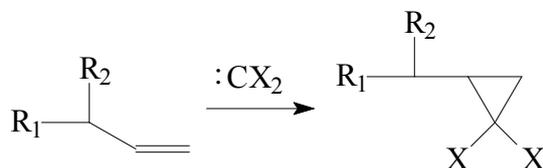
## ГЛАВА 4

РАЗВИТИЕ ИДЕЙ, НАПРАВЛЕНИЙ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ  
УЧЕНИКАМИ ПРОФ. Д.Л. РАХМАНКУЛОВА В 2008–2020 ГГ.

С уходом из жизни проф. Д.Л. Рахманкулова его ученики и сотрудники научной школы продолжили развивать идеи ученого, начатые под его руководством.

Так, исследовательская группа под руководством член-корр. АН РБ С.С. Злотского продолжила развивать научное направление, связанное с разработкой методов синтеза и получением биологически активных соединений, содержащих циклоацетальный фрагмент. Кроме того, аспиранты С.С. Злотского под его руководством обратили на новое направление, связанное с получением гем-дигалогенциклопропанового фрагмента.

Были определены оптимальные условия карбенирования ряда непредельных углеводородов дихлоркарбеном  $:CX_2$  [269]:



$R_1 = Ph, R_2 = CH_3, X = Cl, Br;$

$R_1 = Ph, R_2 = H, X = Cl;$

$R_1 = C_5H_{11}, R_2 = H, X = Cl;$

$R_1 = C_6H_{13}, R_2 = H, X = Cl;$

$R_1 = C_7H_{15}, R_2 = H, X = Cl;$

$R_1 = Bu^t, R_2 = CH_3, X = Cl;$

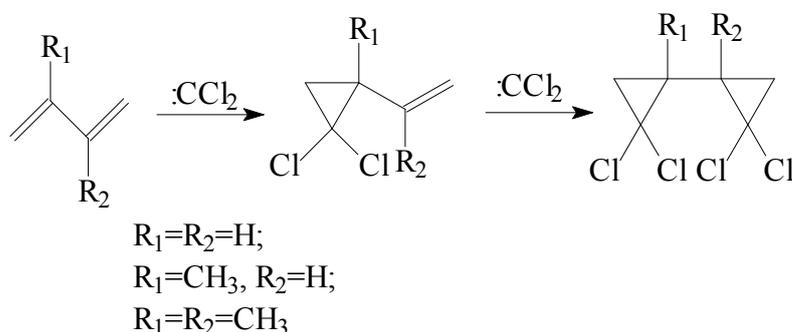
$R_1 = Ph-OCH_2, R_2 = H, X = Cl;$

$R_1 = CH_2Cl, R_2 = H, X = Cl, Br;$

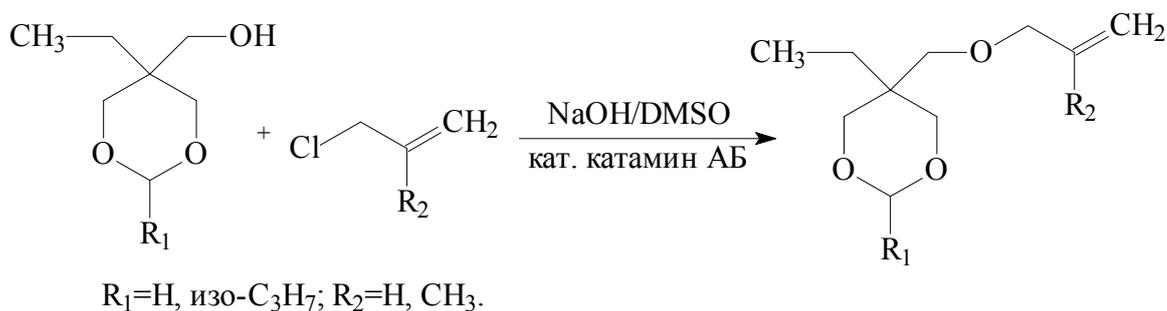
Найдено, что микроволновое излучение (МВИ) ускоряет присоединение дихлоркарбена к олефинам и диенам в условиях межфазного катализа и повышает селективность процесса.

Ученицей С.С. Злотского Е.А. Клеттер [270] была изучена методика дихлоркарбенирования 2,3-диметил-1,3-бутадиена, позволяющая с высоким

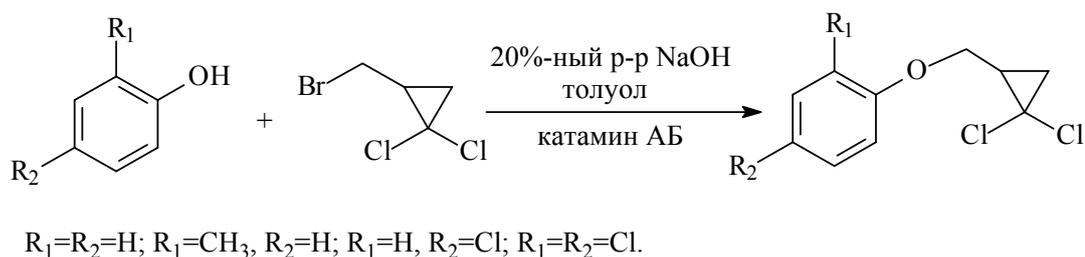
выходом получать продукт монокарбенирования – 1,1-дихлор-2-изопропенил-2-метилциклопропан:



Э.Х. Гиниатуллиной [271] разработана методика получения с количественными выходами эфиров монохлоруксусной кислоты, содержащих 1,3-диоксациклоалкановый фрагмент с использованием в качестве кислотного катализатора ионообменной смолы:

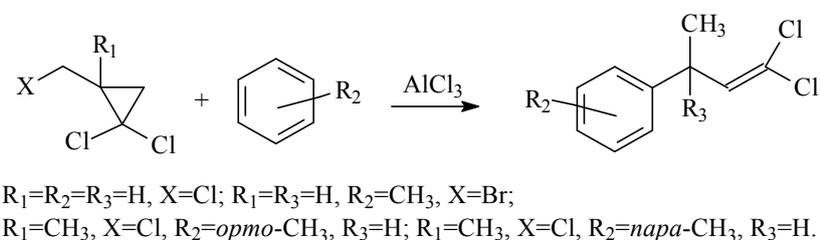


А.Н. Казаковой [272] изучено взаимодействие фенолов и спиртов с замещенными *гем*-дихлорциклопропанами, полученными на основе хлористого (бромистого) аллила, *цис*- и *транс*-1,3- и 2,3-дихлорпропенов, 3,4-дихлорбутена, с наиболее доступными одноосновными фенолами (фенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2-метилфенол):

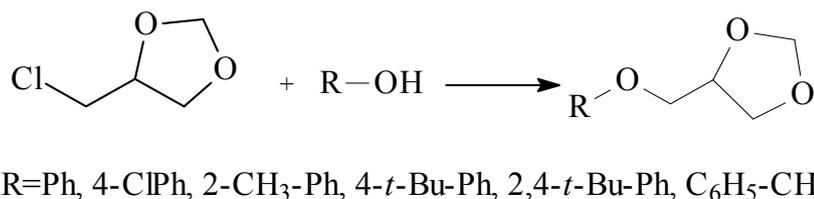


Также, А.Н. Казаковой предложен новый способ получения алкоксиметил-*гем*-дихлорциклопропанов взаимодействием спиртов с замещенными *гем*-дихлорциклопропанами, использование которых предпочтительнее, когда аллилоксипроизводное содержит функциональные группы, способные реагировать в условиях дигалогенкарбенирования.

Установлено, что алкилирование бензола и толуола замещенными *гем*-дихлорциклопропанами на основе хлористого (бромистого) аллила и металлхлорида в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) сопровождается раскрытием циклопропанового кольца и образованием соответствующих 3,3-дихлоралкенилпроизводных:

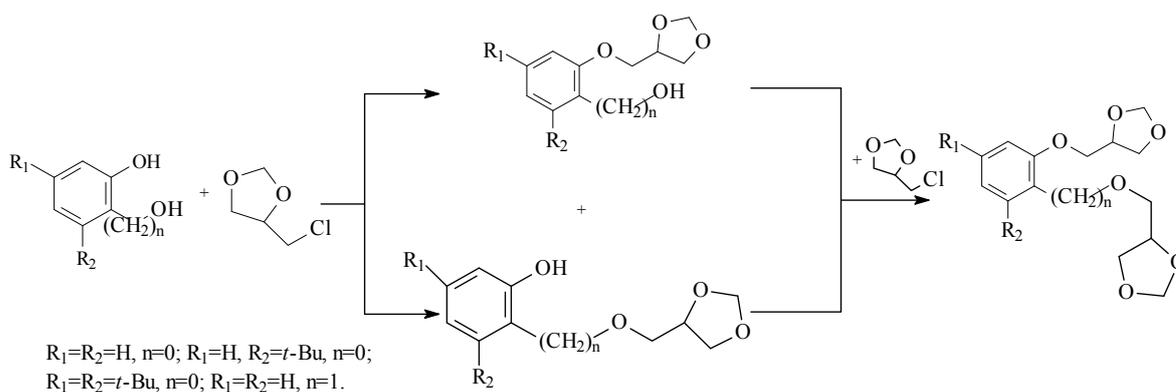


С.А. Тимофеевой [273] было изучено взаимодействие 4-хлорметил-1,3-диоксолана с замещенными фенолами, бензилового и аллилового спиртов в условиях межфазного катализа:

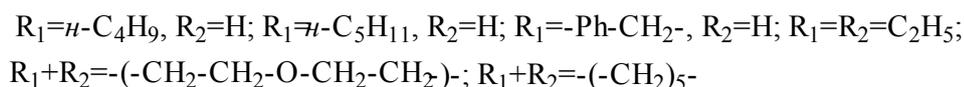
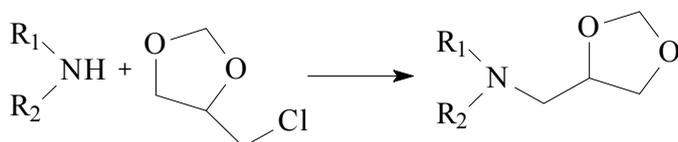


А.А. Богомазовой [274] были исследованы реакции пирокатехинов с 2-замещенными- и 2,2-дизамещенными-1,1-дихлорциклопропанами, показано, что селективность образования продуктов в значительной степени определяется строением исходных реагентов и условиями проведения процесса.

В продолжение исследования реакции *O*-алкилирования С.А. Тимофеевой было изучено взаимодействие пирокатехина, его производных и салицилового спирта с 4-хлорметил-1,3-диоксоланом:

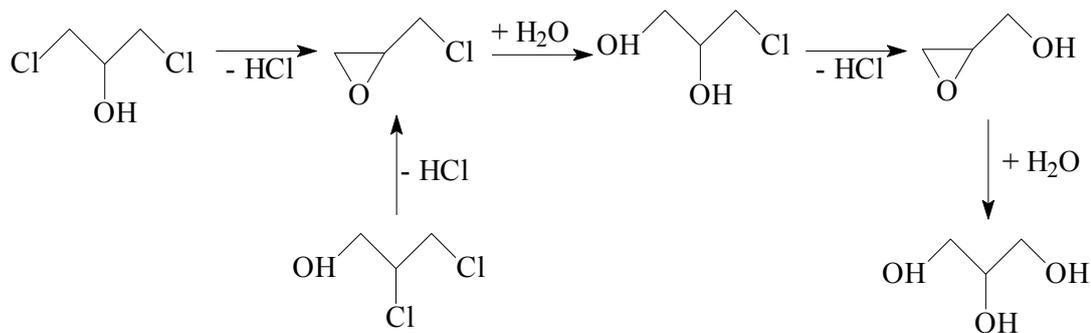


Взаимодействием 4-галогидметил-1,3-диоксолана и соответствующих первичных и вторичных аминов были получены амины, содержащие циклоацетальный фрагмент [273]:



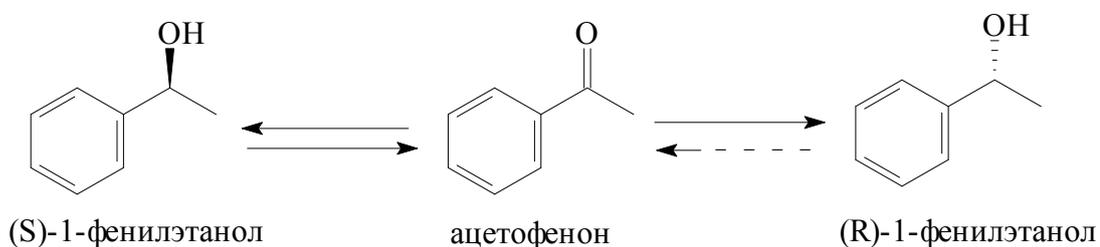
Современные исследования, осуществляемые под руководством член-корр. АН РБ В.В. Зорина, относятся в большей степени к биотехнологии.

Так, в работе аспиранта В.В. Зорина Л.Х. Халимовой [275] из природных источников выделены и идентифицированы штаммы микроорганизмов-деструкторов, которые способны деградировать эпихлоргидрин и хлоргидрины глицерина:

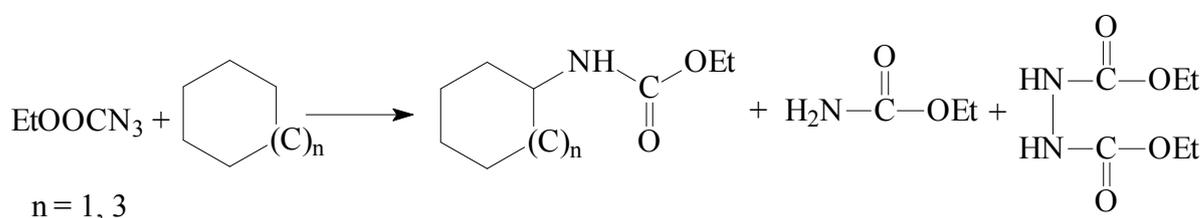


Л.Х. Халимовой разработана установка локальной очистки сточной воды от эпихлоргидрина с помощью консорциума микроорганизмов, иммобилизованного на поликапроамидном носителе.

Л.Я. Калимуллиной [276] разработан метод получения (S)-1-фенилэтанола с выходом 56 – 83 % высокой оптической чистоты (не менее 99 % ee) с помощью клеток *Geotrichum* sp. 85-1. Кроме того, исследована реакция окислительно-восстановительной изомеризации (S)-изомера 1-фенилэтанола в (R)-изомер при инкубировании их рацемической смеси с биомассами микроорганизмов *Geotrichum* sp. 85-1, *Candida* sp. 777, *Candida* sp. 81-12, *Metschnikowia* sp. 84-13:

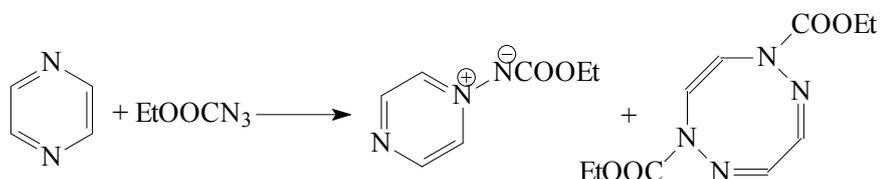


В работе А.Ф. Аскина [277] изучено влияние микроволнового излучения на некоторые реакции внедрения и присоединения с участием карбэтоксинитренов. В результате проделанные автором работ было установлено, что МВИ ускоряет взаимодействие этилазидоформиата с циклоалканами в открытой системе в атмосфере аргона и увеличивает селективность образования и выходы этил-N-циклоалкилкарбаматов:



Обнаружено, что при взаимодействии этилазидоформиата с пиразином в открытой системе в атмосфере аргона образуются 1-этоксикарбонилиминопиразиниевая соль и диэтиловый эфир 1,2,5,6-тетраза-циклоокта-

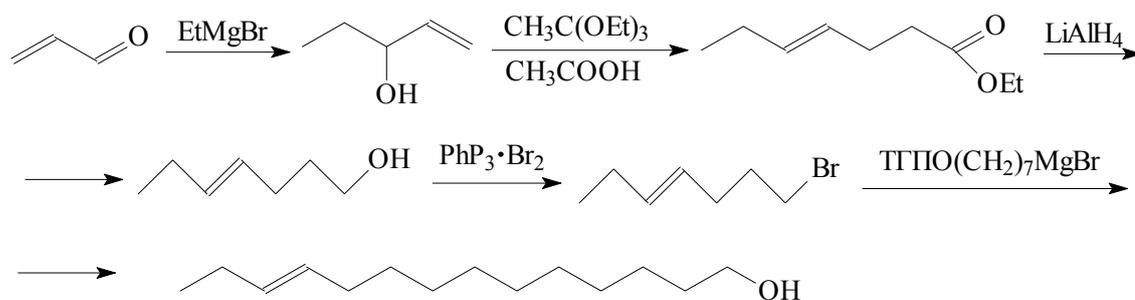
2,4,7-триен-1,6-дикарбоновой кислоты. Показано, что МВИ увеличивает селективность образования, и выход 1-этоксикарбонилиминопиразиниевой соли:



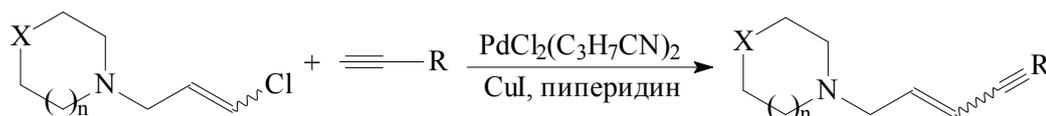
А.Р. Чанышевой [278] разработаны методы синтеза дикарбоновых кислот нормального строения с терминальными карбоксильными группами в их моно-, ди- и тетра- $\alpha$ -замещенных производных, основанных на реакциях окислительного сочетания и нуклеофильного замещения с участием енолят-анионов ацилатов лития, генерируемых металлизацией монокарбоновых кислот диизопропиламидом лития.

В работе А.О. Ленковой [279] продолжено изучение и создание новых методов синтеза функционально замещенных моно- и ди-карбоновых кислот, базирующиеся на реакциях дианионов карбоновых кислот и оксимов с алкилгалогенидами, алкилгипохлоритами и алкилнитритами.

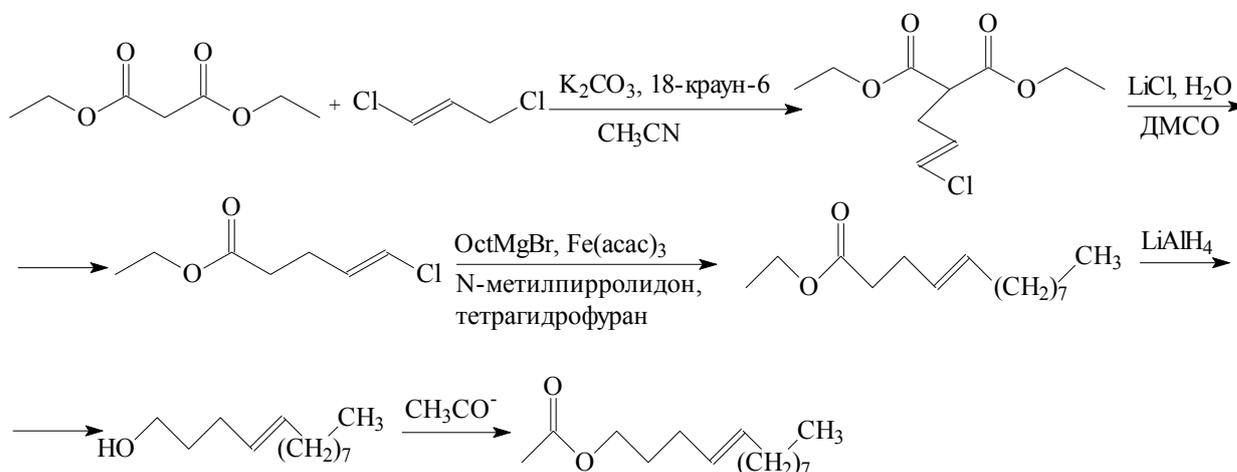
В работе А.У. Ишбаевой [280] на основе Cu-катализируемой реакции кросс-сочетания разработана схема и осуществлен синтез (11E)-тетрадецен-1-илацетата – полового феромона лугового мотылька (опасного вредителя сельскохозяйственных культур на территории РФ). Установлено, что наиболее высокие выходы целевого продукта достигаются при кросс-сочетании (4E)-гепт-4-ен-1-илтозилата с 7-[(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси]гептилмагнийбромидом, катализируемом Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> в тетрагидрофуране:



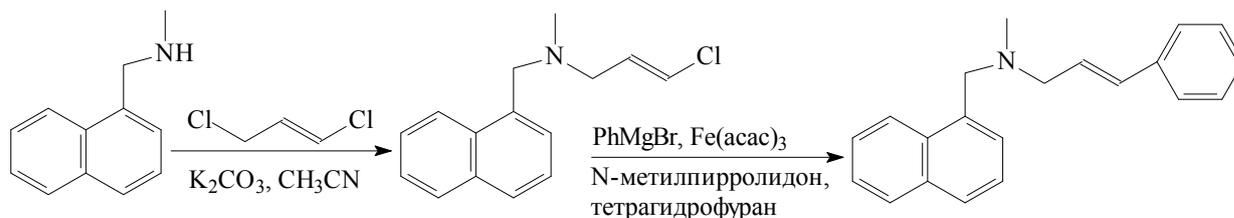
А.Ш. Сунагатуллиной [281] установлено, что при взаимодействии индивидуальных (2E)- и (2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с алкинами в присутствии слабосвязанного комплекса  $\text{PdCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2$  и  $\text{CuI}$  в пиперидине образуются соответствующие (E)- и (Z)-ениновые амины с высокими выходами (75–95 %) и стереоселективностью (содержание основного изомера – не менее 99%):



А.Ш. Сунагатуллиной на основе Fe-катализируемого кросс-сочетание (4E)- и (4Z)-5-хлорпент-4-еноатов с октилмагнийбромидом разработаны стереонаправленные методы синтеза (4E)-тридец-4-ен-илацетата и (Z)-4-тридеценаля □ феромонов томатной моли *Keiferia lycopersicella* и наездника *Macrocentrus grandii* с общими выходами 31 % и 26 % соответственно и содержанием основного изомера более 99%:

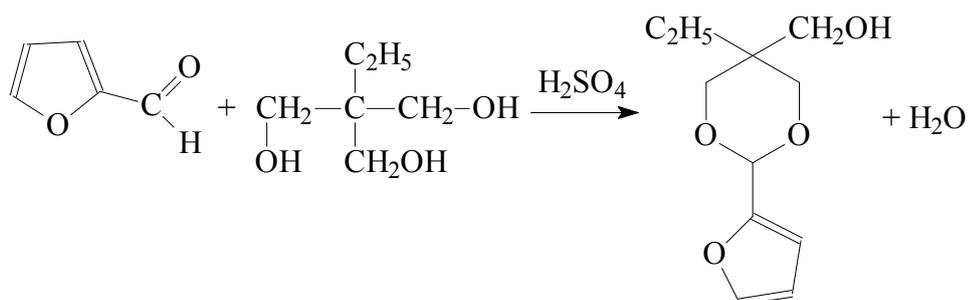


Также А.Ш. Сунагатуллиной на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания (2E)-3-хлор-N-метил-N-(нафталин-1-илметил)проп-2-ен-1-амина с фенилмагнибромидом разработан эффективный альтернативный метод синтеза (2E)-N-метил-N-(нафталин-1-илметил)-3-фенилпроп-2-ен-1-амина – промышленного лекарственного препарата нафтифина (Экзодерила) с выходом 89 % и содержанием (E)-изомера 98 %:



Далее рассмотрены работы, выполненные под руководством проф. Е.А. Кантора.

В работе [282] проведен компьютерный прогноз биологической активности азотсодержащих и фурилзамещенных 1,3-дигетероциклоалканов и их ациклических производных. Средствами системы SARD определены признаки решающего набора фрагментов и сформированы новые математические модели прогноза «структура-фунгицидная активность» и «структура-рострегулирующая активность», предложены для синтеза структуры, обладающие определенным типом активности. Исследователем разработана технология получения 5-этил-5-гидроксиметил-2-(фурил-2)-1,3-диоксана и его новой препаративной формы: препарат «ФЭтил» – регулятор роста растений:



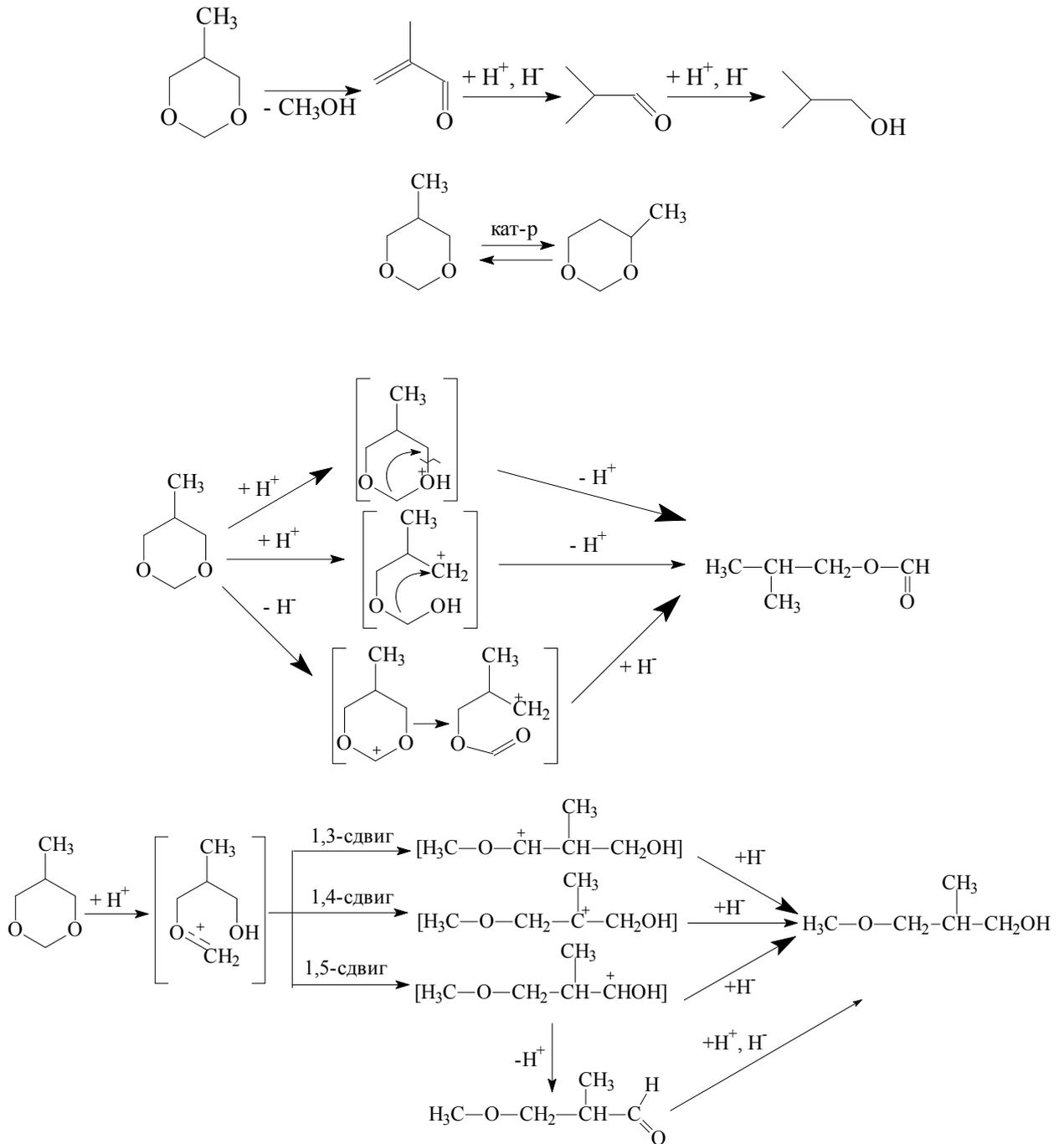
Также, в результате первичного скрининга рострегулирующей, фунгицидной, гербицидной активности синтезированных Т.Д. Хлебниковой соединений выявлен ряд потенциальных пестицидов. Результаты компьютерного прогноза совпадают с результатами проведенного скрининга.

В работе [283] определено влияние функциональных групп и их сочетаний на селективность растворителей для системы «гексан-бензол» на основе компьютерной системы SARD-21, разработаны модели оценки уровня селективности растворителей, сформированы базы данных для разработки направлений моделирования и синтеза новых селективных растворителей.

В работе [284] установлено, что оксониевые ионы 1,3-диоксана существуют в виде двух кресловидных конформеров: с аксиальным и экваториальным расположением водорода при атоме кислорода. Найдено, что в карбениевом ионы возможны как 1,3-, 1,4-, так и 1,5-миграции водорода. Полученные результаты, в указанной работе, используются при интерпретации химических свойств 1,3-диоксанов, служат основой для предсказания их реакционной способности и повышения селективности гетеролитических реакций.

В работе [285] исследована каталитическая перегруппировка аллилового и хлораллилового эфиров *n*-крезола. Методами квантовой химии смоделированы маршруты каталитических перегруппировок исследуемых эфиров. Установлено, что в результате каталитической перегруппировки аллилового эфира *p*-крезола, наряду с 2-аллил-*p*-крезолом, образуются 2,6-, 2,3-, 2,5-диаллил-*n*-крезолы и бисфенолы.

В работе [286] 1,3-диоксаны изучены с позиции квантово-химических расчетов. Были проведены исследования превращений 5-метил-, 2-метил- и 2,5-диметил-1,3-диоксанов на новых кислотных катализаторах НУ-БС иН-ВЕА, которые разработаны и синтезированы в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН:



В работе [287] разработан подход к моделированию реакций, лежащих в основе процесса извлечения  $\text{CO}_2$  аммиаком и аминами, основанный на анализе динамики взаимодействия комплексов «аммиак (амин) – вода» и «углекислый газ – вода», соответствующих первой гидратной оболочке. Полученные результаты позволяют на основании структуры аминов прогнозировать поглощающую способность водных растворов абсорбентов при извлечении углекислого газа по величинам энергии межмолекулярного взаимодействия, энергии активации и теплового эффекта реакции.

В работе [288] осуществлено моделирование одной из стадий получения этилена – поглощения ацетиленом из этан-этиленовой фракции ацетоном, N,N-диметилформамидом, N-метилпирролидоном, метанолом с применением квантово-химических методов.

В работе [289] проведен анализ влияния функциональных групп и их сочетаний на различные виды биологической активности (пестицидную, антигельминтную, противовирусную, антиоксидантную, противоязвенную, утеротоническую, иммуномоделирующую, противовоспалительную) и токсичности гетероциклических соединений. Также в указанной работе сформированы математические модели для теоретической оценки различных видов биологической активности и токсичности химических соединений, разработаны направления моделирования молекул с учетом токсичности и целенаправленный синтез биологически активных соединений.

В работе [290] исследованы реакции окисления фенола и *n*-трет-бутилфенола водными растворами пероксида водорода в практически важные дигидроксibenзолы, катализируемые синтезированными микро-мезопористыми титаносиликатами.

В работах Е.В. Вагнер [291–296] осуществлялись исследования качества питьевой воды, в частности мониторинг содержания тригалогенметанов, галогенуксусных кислот, ограниченно-летучих органических соединений, бензапирена и т.д. В работе И.В. Хамидуллиной [297] разработаны принципы и практические меры, направленные на совершенствование метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и сульфатов с использованием биогенного сероводорода – продукта жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий.

#### **Выводы по главе 4**

Обозначены направления развития школы циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов после ухода из жизни проф. Д.Л. Рахманкулова. Прослежена преемственность поколений научной школы на основе обобщения основных результатов работ учеников член-корр. АН РБ С.С. Злотского, член-корр. АН РБ В.В. Зорина, проф. Е.А. Кантора.

Показано, что под руководством учеников и коллег Д.Л. Рахманкулова продолжают исследования по получению и применению новых химических продуктов и реагентов в соответствии с актуальными проблемами науки и промышленности с использованием современных методов научных исследований, в том числе метода моделирования молекул с учетом токсичности и целенаправленного синтеза биологически активных соединений, квантово-химических методов исследования, прогнозирования гербицидной активности с использованием средства программного обеспечения и др.

## 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 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.

**СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

АН РБ – Академия наук Республики Башкортостан.

ГЖХ – газожидкостная хроматография.

Д.х.н. – доктор химических наук.

КГУ – Казанский государственный университет.

КО СЖК – кубовый остаток синтетических жирных спиртов.

МГУ – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

НБС – N-бромсукцинимид.

НИИ ТОС – Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза.

ПАВ – поверхностно-активные вещества.

ПЗП – призабойная зона пласта.

Проф. – профессор.

ПТБ – перекись трет-бутила.

СВБ – сульфатовосстанавливающие бактерии.

СЖК – синтетические жирные кислоты.

СНГ – Содружество Независимых Государств.

ТММДА – тетраметилметилендиамин.

УГНТУ – Уфимский государственный нефтяной технический университет.

УФ излучение – ультрафиолетовое излучение.

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вильданов Ф.Ш., Злотский С.С., Латыпова Ф.Н., Мазитов Р.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю. Д.Л. Рахманкулов – выдающийся ученый и организатор науки и образования. – М.: Интер, 2009. – 488 с.
2. Узикова В.Н. Реакции гомолитического присоединения и замещения в ряду 1,3-диоксацикланов: автореф. дис.... канд. хим. наук. – Уфа, 1975. – 26 с.
3. Наянов В.П. Радикальная теломеризация этилена 1,3-диоксацикланами: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1975. – 110 с.
4. Самирханов Ш.М. Гомолитическое замещение и изомеризация 1,3-диоксациклоалканов в растворе: дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1979. – 119 с.
5. Брудник Б.М. Реакции ацеталей и их производных с озоном в жидкой фазе: автореф. дис.... канд. хим. наук. – Уфа, 1979. – 25 с.
6. Чалова О.Б. Синтез и некоторые превращения 2-алкокси-1,3-диоксацикланов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1980. – 145 с.
7. Куковицкий Д.М. Ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов цикланов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1982. – 149 с.
8. Недогрей Е.П. Синтез, строение и свойства кремнийорганических аналогов ацеталей: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1983. – 170 с.
9. Рольник Л.З. Радикальное жидкофазное галогенирование ацеталей и ортоэфиров: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1983. – 148 с.
10. Гермаш А.В. Радикальная теломеризация олефинов 1,3-дигетероциклопентанами: дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1983.– 133 с.
11. Зорин В.В. Строение и некоторые реакции радикалов, генерируемых из 1,3-дигетероциклоалканов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1977. – 120 с.
12. Кулак Л.Г. Озонолиз линейных и циклических полиоксаалканов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1986. – 107 с.
13. Пастушенко Е.В. Свободнорадикальные реакции ортоэфиров и их аналогов: дис. ... докт. хим. наук. – Уфа, 1986. – 390 с.
14. Мусавилов Р.С. Реакции переацетализации и обмена 1,3-диоксацикланов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1976. – 25 с.

15. Чанышева А.Т. Получение и реакции в условиях межфазного катализа бромсодержащих 1,3-диоксоланов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1993. – 123 с.
16. Сафаров И.М. Синтез  $\beta$ -замещенных ди- и тетрагидрофуранов по реакции Принса на основе терминальных олефинов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1997. – 101 с.
17. Рахманкулов А.И. Взаимодействие метилового эфира диазоуксусной кислоты с циклическими ацетальями: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1998. – 17 с.
18. Шавшукова С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2003. – 24 с.
19. Масленников С.И., Зорин В.В., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л. Превращение диацетата 1-фенилпропандиола-1,3 под влиянием микроволнового излучения // Башкирский химический журнал. – 2001. – Т. 8, № 4. – С. 16–17.
20. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н., Зорин В.В. Интенсификация реакции Дильса-Альдера микроволнами // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, № 1. – С. 26–28.
21. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Применение микроволнового излучения в синтезе некоторых ацеталей и их гетероаналогов // Новые направления в химии циклических ацеталей: обзорные статьи. – Уфа: изд-во «Реактив», 2002. – 177 с.
22. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н., Зорин В.В. Применение микроволнового нагрева для интенсификации органических реакций // Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10, № 2. – С. 5–13.
23. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Синтез и превращения гетероциклических соединений под воздействием микроволнового излучения // ХГС. – 2005. – № 8. – С. 1123–1134.

24. Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Применение микроволнового излучения в реакциях конденсации органических соединений // Вестник Академии наук Республики Башкортостан – 2012.–Т.17, № 2.– С. 5–8.
25. Злотский С.С. Некоторые реакции и свойства 1,3-диоксанов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1973. – 114 с.
26. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Кинетика и механизм гомолитической изомеризации 1,3-диоксанов в хлороформе // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233, № 1. – С. 168–171.
27. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Кравец Э.Х., Рахманкулов Д.Л. Жидкофазная изомеризация циклических ацеталей 1,1,1-триоксиметилэтина // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50, № 5. – С. 1171–1176.
28. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитические превращения циклических ацеталей в растворе 1,1,1-трихлоралканов // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 236, № 4. – С. 935–939.
29. 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.
30. 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.
31. Имашев У.Б. Синтез и превращение 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений: дис. ... докт. хим. наук.– Уфа, 1980. – 328 с.
32. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Кантор Е.А., Сафаров М.Г., Заиков Г.Е., Зорин В.В., Караханов Р.А. Механизмы реакций ацеталей. – М.: Химия, 1987.– 291 с.
33. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. – Т. 5. – М.: ВИНТИ, 1979.– 287 с.
34. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Жидкофазная свободнорадикальная изомеризация циклических ацеталей. // ХГС.– 1976.– № 9.– С. 1171.

35. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Радиальная перегруппировка 2-алкил-1,3-диоксацикланов в растворе. // ЖПХ.– 1975.– Т. 48, № 10.– С. 2265.
36. Рахманкулов Д.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Исагулянц В.И. Кинетика и механизм радикальной изомеризации 1,3-диоксанов. // Нефтехимия.– 1974.– Т. 14, № 2.– С. 275.
37. Караханов Р.А., Кантор Е.А., Мельницкий И.А., Киладзе Т.К., Рахманкулов Д.Л. Химия и технология ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов. Реакции расщепления ацеталей и их гетероаналогов элементоорганическими соединениями. / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ.– Т. 14.– М.: ВИНТИ, 1987.– 184 с.
38. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С. Гомолитические жидкофазные реакции 1,3-диоксацикланов. // ХГС.– 1977.– № 8.– С. 1011.
39. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Реакции обрыва цепей в свободнорадикальной изомеризации 1,3-диоксацикланов. // Докл. АН.– 1976.– Т. 228, № 3.– С. 639.
40. 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.
41. Мамлиева А.В. Развитие основных методов получения циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова // Междунар. науч. конф. «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2018. – С. 80–82.
42. Костюкевич Л.Л., Злотский С.С., Кравец Э.Х., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитическая изомеризация циклических ацеталей двувторичных гликолей. // ЖПХ.– 1977.– Т. 50, № 9.– С. 2124.
43. Кравец Э.Х. Свободнорадикальная изомеризация и перегруппировка 1,3-диоксацикланов в жидкой фазе: дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 1976.

44. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Жидкофазная свободнорадикальная изомеризация циклических ацеталей. // ХГС.– 1976.– № 9.– С. 1171.
45. Самирханов Ш.М., Кравец Э.Х., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Радиальная изомеризация 5-оксиалкил- и 5-алкоксиалкил-1,3-диоксанов. // ЖПХ.– 1977.– Т. 50, № 1.– С. 217.
46. Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Радиальная перегруппировка 2-алкокситетрагидропиранов в жидкой фазе. // Докл. АН.– 1976.– Т. 227, № 6.– С. 1409.
47. Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Кинетика и механизм инициируемых ди-*трет*-бутилперекисью жидкофазных превращений 2-алкокситетрагидропиранов. // ХГС.– 1977.– № 4.– С. 456.
48. Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитические превращения 2-циклогексилокситетрагидропирана в растворе. // React. Kinet. and Catal. Lett. – 1978.– V. 8, № 2. – P. 209.
49. Калашников С.М. Радиальные реакции 1,1-диалкоксиалканов в растворе: дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1979.
50. Имашев У.Б., Глухова С.С., Калашников С.М., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Радиальная изомеризация линейных ацеталей в растворе. // Докл. АН.– 1977.– Т. 237, № 3.– С. 598.
51. Имашев У.Б., Кравец Э.Х., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Превращения N,N-диалкилалкоксиметиламинов, инициируемые перекисью первичного бутила. // ЖПХ.– 1978.– Т. 51, № 6.– С. 1431.
52. Калашников С.М., Имашев У.Б., Глухова С.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитические жидкофазные реакции 1,1-диалкоксиэтанов. // ЖПХ.– 1978.– Т. 51, № 7.– С. 1639.
53. Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Фотохимическое превращение диэтоксиметана в присутствии 1-гексена и перекиси *трет*-бутила. // ЖОрХ.– 1979.– Т. 15, № 11.– С. 2433.

54. Калашников С.М., Глухова С.С., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Конкурентные гомолитические превращения линейных и циклических ацеталей в жидкой фазе. // ЖОрХ.– 1979.– Т.15, № 12.– С. 2462.
55. Калашников С.М., Имашев У.Б., Глухова С.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитические реакции диалкоксиметанов. // ЖОрХ.– 1979.– Т. 15, № 9.– С. 1980.
56. 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.
57. Мамлиева А.В. Вклад Д.Л.Рахманкулова и его учеников в усовершенствование способов получения 1,3-диоксациклоалканов // XV Междунар. науч. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». – Уфа: Изд-во «Реактив, 2017. – С. 5–6.
58. Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д.Л. Механизм фотохимических превращений ацеталей. // Докл. АН.– 1979.– Т. 246, № 6.– С. 1399.
59. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитические жидкофазные превращения циклических кеталей. // Докл. АН.– 1976.– Т. 229, № 2.– С. 381.
60. Касаткина А.А., Батырбаев Н.А. Изомеризация 1,3-оксагетероциклоалканов в амиды и тиоэферы. В кн.: «Новые реактивы на основе ацеталей, ортоэфиров, их аналогов и производных». – М., 1986. – С. 46–51.
61. Лапшова А.А. Исследования в области синтеза и превращения 1,3-оксазациклоалканов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1980. – 158 с.
62. Батырбаев Н.А. Синтез и гомолитические жидкофазные превращения линейных и циклических серусодержащих ацеталей: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1981. – 164 с.
63. Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С. Радиальная теломеризация. – М.: Химия, 1988. – 287 с.

64. Наянов В.П., Зорин В.В., Терентьев А.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Частные константы передачи цепи в радикальной теломеризации этилена 2-изопропил-1,3-диоксоланом. // ЖОрХ. – 1976.– Т. 12, № 7.– С. 1398.
65. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Попов Ю.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. 1,3-Миграция водорода при гомолитическом присоединении 1,3-диоксолана к диметилмалеинату. // Докл. АН.– 1983.– Т. 272, № 1.– С. 122.
66. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Расчет частных констант передачи цепи в реакции теломеризации этилена 1,3-диоксацикланами. // ЖПХ.– 1977.– Т. 50, № 6.– С. 1418.
67. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С. Гомолитические жидкофазные реакции 1,3-диоксацикланов. // ХГС.– 1977.– № 8.– С. 1011.
68. Наянов В.П., Зорин В.В., Терентьев А.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Перегруппировка радикалов в теломеризации этилена с 1,3-диоксоланом. // ЖОрХ.– 1976.– Т. 12, № 2.– С. 1461.
69. Рахманкулов Д.Л., Наянов В.П., Злотский С.С., Мусавиров Р.С., Клявлин М.С. Взаимодействие 1,3-диоксанов с альдегидами. // ЖПХ.– 1974.– Т. 47, № 5.– С. 1171.
70. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Идентификация циклических ацеталей и изомерных сложных эфиров методом газожидкостной хроматографии. // ЖПХ.– 1976.– Т. 49, № 10.– С. 2350.
71. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Теломеризация этилена циклическими ацетальями в присутствии радикальных инициаторов. // ЖПХ.– 1976.– Т. 49, № 11.– С. 2496.
72. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Использование циклических ацеталей как телогенов для радикальной теломеризации. // Нефтехим. Синт. Техн. Прог.– 1976.– С. 38.
73. Рахманкулов Д.Л., Узикова В.Н., Злотский С.С., Эстрина Г.Я. Радикальное присоединение 1-бутен-3-она к циклическим ацетальям. // ЖОрХ.– 1975.– Т. 11, № 10.– С. 2223.

74. Круглов Д.Э., Сафиев О.Г., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Радиальная теломеризация 1-гексена 1,4-диоксаном. // ХГС.– 1983.– № 9.– С. 1192.
75. Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б. Радиальная теломеризация.– М.: Химия, 1988.– 288 с.
76. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. – Т. 5. – М.: ВИНТИ, 1979.– 287 с.
77. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Имашев У.Б., Кантор Е.А., Сыркин А.М. Успехи химии 1,1-диалкоксиалканов. / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ.– Т. 7.– М.: ВИНТИ, 1983.– 232 с.
78. Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Saphiev O.G. // Acta Phisica et chemical. – 1983. – V. XXIX.– P. 103.
79. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Стереохимия радикального присоединения этилена к 4-метил-1,3-диоксолану. // ЖОрХ.– 1978.– Т. 14, № 1.– С. 208.
80. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Стереохимия гомолитического присоединения этилена к 2,4-диметил-1,3-диоксану. // ЖОрХ.– 1976.– Т. 12, № 11.– С. 2472.
81. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Радиальная теломеризация этилена 1,3-диоксоланом. // ЖПХ. – 1975. – Т. 48, № 12.– С. 2773.
82. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Попов Ю.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Радиальное присоединение 1,3-диоксолана к непредельным соединениям. // ЖОрХ.– 1984.– Т. 20, № 5.– С. 1096.
83. 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 // Всеросс. конф. молодых уч. «Химия и технология гетероциклических соединений». – Уфа: Изд-во «Реактив», 2017. – С. 198–199.
84. 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 // XXXIII Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020». – Уфа: Изд-во «Восточная печать», 2020. – С. 182–184.
85. Сафиев О.Г., Круглов Д.Е., Злотский С.С., Пустовит Н.Н., Рахманкулов Д.Л. Радиальное присоединение 1,3-диоксолана к гексену-1. // ЖОрХ.– 1983.– Т. 19, № 1.– С. 225.
86. Наянов В.П., Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Терентьев А.Б. Теломеризации этилена 2-метилдиоксоланом-1,3. // Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1975.– № 3.– С. 594.
87. Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б. Строение продуктов и частные константы передачи цепи радикальной теломеризации этилена с 3-бутил-1,3-оксазолидином. // ЖОрХ.– 1982.– Т. 18, № 3.– С. 545.
88. Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  С- и N-замещенных оксазолидинов. // ХГС. – 1982. – № 7.– С. 900.
89. Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б. Радиальная теломеризация этилена с 3-бутил-1,3-оксазолидином. // ЖОрХ.– 1981.– Т. 17, № 11.– С. 2454.
90. Гермаш А.В., Николаева С.В., Кириллов И.Т., Терентьев А.Б. Радиальная теломеризация олефинов 1,3-дигетероциклопентанами. В кн. «Новые реактивы на основе ацеталей, ортоэфиров, их аналогов и производных.– М., 1986.– С. 66–71.
91. Богатский А.В., Гаркович М.Л. // Успехи химии, 1968. – Т. 37, № 4. – С. 581.
92. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ.– Т. 5.– М.: ВИНТИ, 1979.– 287 с.
93. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Караханов Р.А. Кислотно-катализируемые превращения 1,3-диоксациклоалканов в жидкой фазе. Алкоголиз. Тиолиз. Эфирилиз. // Основ. орган. синтез и нефтехимия.– Л. – 1979. – № 11. – С. 3.

94. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Костюкевич Л.Л., Кантор Е.А., Злотский С.С., Королева Т.И. Взаимодействие пяти-, шести- и семичленных циклических ацеталей с н. амиловым спиртом в присутствии катионита КУ–2. // ЖПХ.– 1975.– Т. 48, № 6.– С. 1410.
95. Кантор Е.А. Исследование в области синтеза и кислотно-катализируемых превращений диоксанов-1,3, полученных на основе изоамиленов и формальдегида: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1974. – 24 с.
96. Сафаров М.Г., Исагулянц В.И., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. Расщепление 4,4,5-триметилдиоксана-1,3 над катионитом КУ–2. // ЖПХ.– 1970.– Т. 43, № 10.– С. 2351.
97. Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г. Метанолиз 4-метил-4-фенилдиоксана-1,3 в присутствии кислотных катализаторов. // ЖПХ.– 1970.– Т. 43, № 11.– С. 2524.
98. А. с. 467894 СССР. Способ получения смешанных ацеталей. / Сафаров М.Г., Рахманкулов Д.Л., Сафарова В.Г. // Б. И.– 1975.– № 15.
99. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Меликян В.Р., Исагулянц В.И. Реакция 2,4-диметил-1,3-диоксана с этилмеркаптаном. // ЖПХ.– 1974.– Т. 47, № 2.– С. 469.
100. Рахманкулов Д.Л., Меликян В.Р., Максимова Н.Е., Исагулянц В.И. Влияние положения алкильного заместителя в 1,3-диоксановом кольце на взаимодействие с меркаптанами. // ЖПХ.– 1974.– Т. 47, № 10.– С. 2276.
101. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Спивак Д.А. Взаимодействие 1,3-диоксолана с этилмеркаптаном в присутствии кислотных катализаторов. // Тр. Уфим. нефт. ин-та.– 1974.– Вып. 16.– С. 188.
102. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Исагулянц В.И. Тиолиз 1,3-диоксанов. // Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Д.И. Менделеева.– 1973.– Вып. 9.– С. 121.
103. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Меликян В.Р. Превращения 1,3-диоксанов под действием этилмеркаптана в присутствии кислотных катализаторов. // Тр. Уфим. нефт. ин-та.– 1974.– Вып. 16.– С. 274.

104. Максимова Н.Е. Некоторые превращения 1,3-диоксацикланов под действием серу- и азотсодержащих соединений: автореф... канд. хим. наук. – М., 1974. – 24 с.
105. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Меликян В.Р., Исагулянц В.И. Тиолиз 4,4-диалкилзамещенных диоксанов-1,3 // ЖПХ.– 1974.– Т. 47, № 1.– С. 233.
106. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Валитов Р.Б., Рахманкулов Д.Л. Эфирилиз циклических ацеталей. // ЖПХ.– 1977.– Т. 50, № 1.– С. 220.
107. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов И.Л., Паушкин Я.М. Взаимодействие 1,3-диоксацикланов со сложными эфирами // Докл. АН.– 1976.– Т. 231, № 4.– С. 900.
108. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. Эфирилиз циклических ацеталей – влияние структурных факторов, природы катализатора и режимных параметров // ЖПХ.– 1978.– Т. 51, № 10.– С. 2321.
109. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов И.Л. Реакция 1,3-диоксана с этилацетатом // ЖОрХ.– 1977.– Т. 13, № 3.– С. 668.
110. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов И.Л. Взаимодействие 1,3-диоксепана с этилацетатом. // ХГС.– 1976.– № 12.– С. 1698.
111. Рахманкулов Д.Л. Исследования в области получения 2-фенилбутадиена-1,3 по реакции Принса: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1978. – 26 с.
112. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов И.Л. / В сб.: «Результаты научных исследований в области повышения качества продукции и эффективности предприятий нефтяной, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности».– Уфа: изд-во Баш. НТО НГП, 1977.– С. 85.
113. Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Сыркин А.М., Караханов Р.А., Рахманкулов Д.Л. Синтез серосодержащих ПАВ и некоторые области их применения. // Хим. пром.– 1976.– № 8.– С. 633.
114. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Караханов Р.А., Барток М. Химия 1,3-бифункциональных систем. XIX. Тиолиз 1,3-диоксацикланов. // Acta phys. et chem. Szeged.– 1975.– V. 21, № 3–4.– P. 171.
115. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Караханов Р.А., Кантор Е.А., Барток М., Злотский С.С. Химия 1,3-бифункциональных систем. XX. Синтез и тиолиз

- серосодержащих 1,3-диоксацикланов. // Acta phys. et chem. Szeged.– 1975.– V. 21, № 3–4.– P. 177.
116. Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Меликян В.Р., Покровская В.В., Злотский С.С., Наянов В.П. Успехи ионообменного катализа в синтезе 1,3-диоксановых структур. // Каталитический синтез и превращения гетероцикл. соедин. Гетероген. катализ.– Рига: Зинатне.– 1976.– С. 199.
117. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С. Взаимодействие 1,3-оксатиоланов с циклическими ацетальями. // ЖОрХ.– 1977.– Т. 13, № 4.– С. 897.
118. Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. Обменные превращения в ряду 1,3-диоксацикланов. // ЖПХ.– 1976.– Т. 49, № 11.– С. 2513.
119. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С. Синтез некоторых кислород- и серосодержащих гетероаналогов циклоалканов. // ЖПХ.– 1977.– Т. 50, № 9.– С. 2130.
120. Рахманкулов Д.Л., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А. Получение несимметрично замещенных 2,4,8,10-тетраоксаспиро[5,5]ундеканов реакцией обмена. // ХГС.– 1976.– № 6.– С. 856.
121. Рахманкулов Д.Л., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Ясман Я.Б., Каратаева Ф.Х., Самитов Ю.Ю. В сб.: «Стереохимия и конформационный анализ в органическом и нефтехимическом синтезе».– Баку–Сумгаит, 1976.– С. 15.
122. А. с. 578311 СССР. Способ получения 3-замещенных 2,4,8,10-тетраоксаспиро-[5,5]-ундеканов. / Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С., Максимова Н.Е., Брудник Б.М. // Б. И.– 1977.– № 40.
123. Мусавиров Р.С., Недогрей Е.П., Сираева И.Н., Кантор Е.А., Муллахметова З.Ф., Рахманкулов Д.Л. Реакции ацеталей, ортоэфиров и их аналогов с галогенсиланами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 1986. – Т.29, №12. – С. 3–19.
124. Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А. Радикальные реакции винилтриметилсилана с метиловыми эфирами хлоруксусных кислот // ЖОХ. – 1988. – № 1. – С. 62–64.

125. Недогрей Е.П., Хусаинов М.А., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А. Реакция 1,3-диокса-2-силациклогексанов с карбонильными соединениями // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 1987. – Т. 30, №1. – С. 42–47.
126. Сираева И.Н., Киладзе Т.К. Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений // Тез. докл. III Всесоюз. Симп.– Иркутск: Восточно-Сибирская правда, 1985. – С. 94.
127. Муллахметова З.Ф., Недогрей Е.П., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. Реакции кеталей этиленгликоля с хлорсиланами // ЖОХ. – 1986. – Т. 56, №1. – С. 229.
128. Мусавиров Р.С., Муллахметова З.Ф., Недогрей Е.П., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. Реакция 2-метил-2-фенил-1,3-диоксолана с триметилхлорсиланом // ХГС. – 1985. – №11. – С. 1571.
129. Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л. Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева // ЖОрХ.– 1998.– Т. 34, вып. 5. – С. 768–769.
130. Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н., Удалова Е.А. Успехи и перспективные направления химии циклических ацеталей // Башкирский химический журнал.– 2009.– Т. 16, № 2.– С. 123–131.
131. Шавшукова С.Ю. Исторические этапы развития микроволновой техники для научных исследований и промышленных процессов: дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 2009.– 279 с.
132. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
133. Трифонова В.Н., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Превращения 1,3-диоксацикланов под действием системы  $\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(III)}$ . // ЖОрХ.– 1982.– Т. 18, № 5.– С. 1050.
134. Трифонова В.Н., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Превращения 2-этокси-1,3-диоксолана и 2-этокси-1,3-оксатиолана в присутствии системы  $\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(III)}$ . // ЖОрХ.– 1983.– Т. 19, № 4.– С. 864.

135. Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Зелечонок Ю.Б. Анион-радикалы, генерируемые из циклических ацеталей нитробензальдегида, 2-нитро-1,3-пропандиола и их гетероаналогов // ЖОрХ.– 1983.– Т. 19, вып.5. – С. 145–149.
136. Зорин В.В., Злотский С.С., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Радикалы, генерируемые из 1,3-диоксациклоалканов окислительно-восстановительными системами // Докл. АН.– 1977.– Т. 236, № 1.– С. 106.
137. Брудник Б.М., Спирихин Л.В., Курамшин Э.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Реакция несимметричных 1,3-диоксациклов с озоном. // ЖОрХ.– 1980.– Т. 16, № 6.– С. 1281.
138. Трифонова В.Н., Куковицкий Д.М., Зорин В.В. // Проблемы химии и технологии хим. реактивов: Тез. докл.– Уфа, 1984.– С. 66.
139. Галеева А.Г., Трифонова В.Н., Касаткина А.А., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. Синтез 5-нитро-5-(4-нитрофенил)-1,3-тетрагидрооксазинов и 5-нитро-5-(1-арилоксиметил)-1,3-тетрагидрооксазинов и гексагидропиримидинов в реакции нуклеофильного ароматического замещения. // ЖОрХ.– 1993.– Т. 29, № 6.– С. 1228.
140. Зорин В.В., Куковицкий Д.М., Злотский С.С., Тодрес З.В., Рахманкулов Д.Л. Взаимодействие литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с *n*-нитробензилхлоридом. // ЖОрХ.– 1983.– Т. 19, № 2.– С. 426.
141. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Узикова В.Н., Исагулянц В.И. Радикальная изомеризация циклических ацеталей пентаэритрита. // ЖОрХ.– 1973.– Т. 9, № 6.– С. 1309.
142. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. Радикальная изомеризация 4-метил-1,3-диоксанов. // ЖОрХ.– 1976.– Т. 12, № 4.– С. 913.
143. Соколовский А.В., Зелечонок Ю.Б., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Гомолитическое алкилирование 2-метилхинолина бенздиоксоланом и бенздиоксаном. // ХГС.– 1986.– № 4.– С. 565.

144. Зорин В.В., Куковицкий Д.М., Тодрес З.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Восстановление 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов алкоголями натрия. // ЖОрХ.– 1985.– Т. 21, № 8.– С. 1790.
145. Галеева А.Г., Зорин В.В., Трифонова В.Н., Касаткина А.А., Зорина Л.Н., Рахманкулов Д.Л. Синтез замещенных нитро-1,2-тетрагидрооксазинов. // Башкирский химический журнал.– 1994.– Т. 1, № 4.– С. 17.
146. Галеева А.Г., Зорин В.В., Макаева Р.М., Трифонова В.Н., Рахманкулов Д.Л. Реакция перфторалкилиодидов с литиевыми солями 2-R-5-нитро-1,3-диоксана. // ЖОрХ.– 1999.– Т. 35, вып. 5.– С. 305–307.
147. Галеева А.Г., Макаева Р.М., Зорин В.В., Трифонова В.Н., Рахманкулов Д.Л. Реакция перфторалкилиодидов с литиевой солью 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина. // ЖОХ.– 1998.– Т. 68, № 2.– С. 280.
148. Makosza M., Wawrzyniewicz M. Catalitic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium // Tetrahedron Lett. – 1969.– № 53.– P. 4659.
149. Сапрыгина В.А., Клявлин М.С., Злотский С.С. Внедрение дигалогенкарбенов по углерод-водородным связям в условиях межфазного катализа // Башкирский химический журнал. – 1994. – Т. 1, вып. 2. – С. 21.
150. Злотский С.С., Ткаченко Т.К., Клявлин М.С., Рахманкулов Д.Л. Активность 1,3-диоксациклоалканов в реакции с дигалогенкарбенами. // ЖОрХ. – 1992. – Т. 28, № 6. – С. 1301.
151. Сафиев О.Г, Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. Взаимодействие 4-фенил-1,3-диоксана с дихлоркарбеном // ЖОрХ. – 1987. – Т.23, №9. – С. 2022.
152. Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Взаимодействие 4-монозамещенных 1,3-диоксанов с дихлоркарбеном. // ЖОрХ. – 1990. – Т. 26, № 4.– С. 886.
153. Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Взаимодействие 4-моно- и 4,4-диалкил-1,3-диоксациклоалканов с дихлоркарбеном. // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол.– 1990.– Т. 33, № 3.– С. 23.

154. Сапрыгина В.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Дан Мандалопол Взаимодействие 2-( $\alpha$ -этил)-винил-1,3-диоксолана с дигалогенкарбенами // Башкирский химический журнал. – 1995. – Т. 2, вып. 3-4. – С. 20.
155. Сафиев О.Г, Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. Генерирование моногалогенкарбенов в ультразвуковом поле // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62, № 11. – С. 3137–3139.
156. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Синтез и превращения гетероциклических соединений под воздействием микроволнового излучения // ХГС. – 2005. – №8. – С. 1123–1134.
157. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. Взаимодействие моногалогенкарбенов с 2-фенил-1,3-диоксоланом и 4-фенил-1,3-диоксаном // Доклады АН СССР. –1988. – Т. 302 – С. 61–62.
158. Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе. – Berlin: LambertAcademicPublishing, 2011.– 85 с.
159. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. Реакция дихлоркарбена с 2-фенил-1,3-оксатиоланом // Журнал органической химии. – 1987. – Т.23, №5. – С. 1118.
160. Зорина Л.Н., Сафиев О.Г., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Новые подходы к синтезу арил-1,3-оксазолидинов и арил-1,3-тетрагидрооксалинов // Доклады АН СССР. – 1989. – №5. – С. 1150–1154.
161. Doyle M.P. Catalytic Methods for MetalCarbene Transformations // Chem. Rev. 1986. – V. 86. – P. 919–939.
162. Шапиро Е.А., Дяткин А.Б., Нефедов О.М. Карбеновые реакции диазоэфиров с о-связями как эффективный метод алкоксикарбонилметилирования органических соединений // Успехи химии. 1993. – Т. 62, № 5. – С. 485–509.
163. Doyle M.P., Trudell M.L. Catalytic Role of Cooper Triflatein Lewis Acid PromotedReactions of Diazo Compounds // J. Org. Chem. 1984. – V. 49. – P. 1196–1199.
164. Doyle M.P., Trudell M.L., Terpstra J.W. Homologation of Acetals a,p-Unsaturated Carbonyl Compounds with Diazo Esters. Syntesis of Acetals of P,y-Unsaturated Carbonyl Compounds // J. Org. Chem. 1983. –V. 48. –P. 5146–5148.

165. Злотский С.С., Рахманкулов А.И., Султанова Р.М., Докичев В.А. Реакции циклических ацеталей с алкоксикарбонилкарбенами // Башкирский химический журнал. – 2000. – Т. 7, №1. – С. 3–7.
166. Рахманкулов А.И., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. Каталитическое расширение цикла в замещенных 1,3-диоксоланах // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 357. – С. 368–369.
167. Рахманкулов А.И., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. Взаимодействие циклических ацеталей с метиловым эфиром диазоуксусной кислоты // Башкирский химический журнал. – 1997. – Т. 4, вып. 1. – С. 78–79.
168. Злотский С.С., Докичев В.А., Султанова Р.М., Рахманкулов А.И. Реакции циклических кеталей с диазоуксусным эфиром // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, вып. 8. – С. 1303–1304.
169. Султанова Р.М., Каташова В.Р., Петров Д.А., Фатыхов А.А., Злотский С.С., Докичев В.А. Катализируемое  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  взаимодействие 1,3-диоксанов с метилдиазаацетатом // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – №5. – С. 828–831.
170. Zlotsky S.S., Dokichev V.A., Sultanova R.M., Petrov D.A., R. Rovito, R. Pellicciari Experimental and calculated results of examination of diazocarbonyl compounds catalytic reactiona with cyclic acetals and orthoesters – Chemistry and Computational Simultation // Butlerov Communications. – 2001. – № 4. – С. 16.
171. Петров Д.А., Султанова Р.М., Злотский С.С., Фатыхов А.А., Докичев В.А. Реакция 2-фенил-1,3-оксатиолана с метилдиазаацетатом // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т.44, вып. 3. – С. 142.
172. Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Злотский С.С. Влияние имидазолиевых солей на каталитическое взаимодействие 1,3-диоксоланов с метилдиазаацетатом // Журнал общей химии. – 2011. – Т.81, вып. 1. – С. 110–112.
173. Ханова М.Д., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. Катализируемое  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  взаимодействие метилдиазаацетата с непредельными гетероциклическими производными карбонильных соединений // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 414, №1. – С. 106–108.

174. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – №3. – С. 5–18.
175. 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 // Всеросс. конф. молодых уч. «Химия и технология гетероциклических соединений». – Уфа: Изд-во «Реактив, 2017. – С. 197–198.
176. 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.
177. Шайхуллина Г.Н., Султанова Р.М., Байкова И.П., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Циклические ацетали в синтезе полиоксамакроциклов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №1. – С. 164–167.
178. Шайхуллина Г.Н., Бородин Л.И., Султанова Р.М. Синтез полифункциональных О- и S-содержащих гетероциклов на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 4. – С. 3–7.
179. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Мещерякова С.А., Шумадалова А.В., Борцова Ю.Л., Кузьмина У.Ш., Злотский С.С., Султанова Р.М. Антиоксидантная и цитотоксическая активность ряда О- и S-содержащих макроциклов // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т.63, № 3. – С. 82–87.
180. Мамлиева А.В. Исследования ингибиторов коррозии в школах Уфимского нефтяного института / Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, А.В. Мамлиева, А.А. Богомазова // XXXII Междунар. науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2019». – Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019. – С. 121–123.

181. 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.
182. Габитов А.И. Ингибирование ацетальными и их аналогами сероводородной коррозии низколегированной стали: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1988. – 25 с.
183. Сапаров А. Фотохимические реакции бензоацеталей: дис. ... канд. хим. наук. – Ашхабад – Уфа, 1991. – 119 с.
184. Терегулова Г.Т. Синтез полифункциональных циклических ацеталей на основе 4-гидроксиметил- и 4-хлорметил-1,3-диоксоланов в условиях межфазного катализа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1989. – 24 с.
185. Тюрин А.В. Разработка и производство реагента для процессов нефтедобычи на основе  $\alpha$ -метилстирола и формальдегида: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1988. – 24 с.
186. Зенцов В.Н. Исторические аспекты разработки и производства анодных заземлителей для защиты от электрохимической коррозии: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2000. – 24 с.
187. Лаптев А.Б. Ингибиторы на основе ацеталей и их производных для защиты сталей от коррозионно-механического разрушения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1995. – 23 с.
188. 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.
189. Голубев М.В. Разработка и исследование свойств ингибиторов сероводородной коррозии на основе кислородсодержащих продуктов нефтехимии: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1996. – 24 с.
190. Голубева И.В. Разработка ингибиторов коррозии на основе кетосульфидов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1999. – 24 с.

191. Ханченко М.В. Разработка ингибиторов коррозии из доступного нефтехимического сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1992. – 23 с.
192. Эйдемиллер Ю.Н. Ингибиторы коррозии на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2000. – 24 с.
193. Габитов А.И., Бугай Д.Е., Рольник Л.З., Кузнецов Л.К. Разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии комплексного действия как одно из приоритетных направлений мирового научно-технического прогресса // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, № 2. – С. 190–192.
194. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №2. – С. 67–75.
195. Булатова О.Ф., Романов Н.А., Чалова О.Б., Рахманкулов Д.Л. Синтез замещенных 5-хлорметил-1,3-оксазолидинов // ЖОрХ. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 55–58.
196. Романов Н.А., Талипова Г.Р., Ханченко М.В. и др. Синтез 1,3-оксазинов, оксазолидинов из олефиновых соединений // Основной органический синтез и нефтехимия. – Ярославль: Изд-во Яросл. политехн. ин-та, 1990. С. 118–130.
197. Хлебникова Т.Д., Мельницкий И.А., Покало Е.И., Кантор Е.А. Реакции восстановительного расщепления азотсодержащих гетероаналогов ацеталей. Взаимодействие азотсодержащих аналогов ациклических ацеталей с триэтилсиланом // Башкирский химический журнал. – 2000. – Т. 7, №2. – С. 23–27.
198. Бугай Д.Е., Каштанова Л.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В. и др. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства СЖК // Башкирский химический журнал. – 1998. – Т. 5, №4. – С. 58–61.
199. Эйдемиллер Ю.Н. Ингибиторы коррозии на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2000. – 120 с.
200. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Габитов А.И., Чанышев Р.Р. История возникновения, становления и развития высшего нефтяного образования и

- науки в России.– Т. 2. Защита от коррозии в деятельности высшего учебного заведения нефтяного профиля.– М.: Интер, 2007.– 392 с.
201. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Гоник А.А., Ахияров Р.Ж., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т. 4.– М.: Интер, 2007.– 624 с.
202. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Кузнецов М.В. Современная техника и технология защиты от коррозии.– М.: Интер, 2005.– 408 с.
203. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Латыпова Ф.Н. Ингибиторы коррозии: в 4-х томах. Т. 3. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии.– М.: Интер, 2005.– 346 с.
204. Рахманкулов Д.Л., Кузнецов М.В., Гафаров Н.А., Зенцов В.Н., Кузнецов А.М. Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций. Т. 2. Электрохимическая защита от коррозии в примерах и расчетах.– Уфа: Реактив, 2003.– 160 с.
205. Гафаров Н.А., Кушнарченко В.М., Бугай Д.Е., Гончаров А.А., Гетманский М.Д., Рахманкулов Д.Л., Чирков Ю.А., Габитов А.И. Ингибиторы коррозии. Т. 2. Диагностика и защиты от коррозии под напряжением нефтегазопромыслового оборудования.– М.: Химия, 2002.– 367 с.
206. Рахманкулов Д.Л., Кузнецов М.В., Габитов А.И., Зенцов В.Н., Кузнецов А.М. Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций.– Уфа: Реактив, 1999.– 232 с.
207. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В. Ингибиторы коррозии. Т. 1. Основы теории и практика применения.– Уфа: Реактив, 1997.– 295 с.
208. А. с. 476896 СССР. Способ флотации угля и графита. / Рахманкулов Д.Л., Петухов В.Н., Медведев Л.В., Пименова В.Т. // Б. И.– 1975.– № 24.
209. А. с. 636031 СССР. Вспениватель для флотации угля. / Рахманкулов Д.Л., Петухов В.Н., Кантор Е.А., Сарычев В.Ф., Пименова В.Т. // Б. И.– 1978.– № 45.
210. А. с. 820032 СССР. Способ флотации серебросодержащих руд. / Зеленев В.И., Эльберт А.М., Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Кантор Е.А., Громова Н.К. // Б. И.– 1981.– № 13.

211. А. с. 799219 СССР. Способ флотации серебросодержащих руд. / Зеленов В.И., Эльберт А.М., Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Кантор Е.А., Громова Н.К. // Б. И.– 1981.– № 3.
212. А. с. 914089 СССР. Реагент для флотации угля. / Шохин В.Н., Рахманкулов Д.Л., Попова Л.А., Петухов В.Н., Белгородский И.М., Ильюченко Л.П., Налепя В.Ф. // Б. И.– 1982.– № 11.
213. А. с. 1098572 СССР. Реагент для флотации угля. / Петухов В.Н., Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Зорин В.В., Гермаш А.В., Михайлова Т. В. // Б. И.– 1984.– № 23.
214. А. с. 1140829 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.Н., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л., Недогрей Е.П., Тамарина О.Н. // Б. И.– 1985.– № 7.
215. А. с. 1153990 СССР. Реагент для флотации угля. / Петухов В.Н., Зорин В.В., Батырбаев Н.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1985.– № 17.
216. А. с. 1278034 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.Н., Рахманкулов Д.Л., Мусавилов Р.С., Ларионов В.И., Михайлова Т.В., Вейнский В.В. // Б. И.– 1986.– № 47.
217. А. с. 1138190 СССР. Способ флотации угля и графита. / Петухов В.Н., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л., Михайлова Т.В., Чижевский В.Б., Недогрей Е. П., Петухов С. В. // Б. И.– 1985.– № 5.
218. А. с. 1268205 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В. Н., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л., Ларионов В.И. // Б. И.– 1986.– № 41.
219. А. с. 1286293 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.Н., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л., Ларионов В.И. // Б. И.– 1987.– № 4.
220. А. с. 1430110 СССР. Метод флотации угля. / Петухов В.Н., Рахманкулов Д.Л., Мусавилов Р.С., Ларионов В.И., Бреслер И.Г. // Б. И.– 1988.– № 38.
221. А. с. 1373448 СССР. Флотация угля. / Петухов В.Н., Рахманкулов Д.Л., Мусавилов Р.С., Недогрей Е.П., Журкина И.А. // Б. И.– 1988.– № 6.
222. А. с. 1489837 СССР. Метод флотации угля. / Петухов В.Н., Зорин В.В., Ларионов В.И., Николаева С.В., Куковицкий Д.М., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1989.– № 24.
223. А. с. 1468598 СССР. Флотация угля. / Петухов В.Н., Недогрей Е.П., Журкина

- И.П., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1989.– № 12.
224. А. с. 1660754 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.Н., Рахманкулов Д.Л., Рольник Л.З., Терегулова Г.Т., Девятова Л.В., Петухов С.В., Михайлова Т.В. // Б. И.– 1991.– № 25.
225. А. с. 1651973 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.И., Недогрей Е.П., Мусавиров Р.С., Михайлова Т.В., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1991.– № 20.
226. А. с. 1639762 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.И., Журкина И.П., Недогрей Е.П., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1991.– № 13.
227. А. с. 1787579 СССР. Способ флотации угля. / Петухов В.И., Гальченко Е.П., Слесарева С.Г., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. // Б. И.– 1992.– № 48.
228. Гусев С.В., Мазаев В.В., Коваль Я.Г. Использование кремнийорганических гидрофобизаторов фирмы «Ваккер-Хеми» (Германия) для увеличения нефтеотдачи на нефтяных месторождениях Западной Сибири // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – № 6. – С. 73.
229. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи месторождений на поздней стадии разработки физико-химическими методами // Нефть. Газ. Новации. – 2013. – № 8 (175). – С. 18–25.
230. Птицин Н.П., Сырятов Р.В., Касимов А.С. Методы увеличения нефтеотдачи на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов // Новая наука: Стратегии и векторы развития.– 2015. – № 62.– С. 129–131.
231. Тома А., Саюк Б., Абиров Ж., Мазбаев Е. Полимерное заводнение для увеличения нефтеотдачи на месторождениях легкой и тяжелой нефти // Территория Нефтегаз. – 2017. – № 7–8. – С. 58–68.
232. Коршунов Н.В. Методы увеличения нефтеотдачи на нефтяных месторождениях: преимущества и недостатки, область применения // Современные инновации. – 2019. – №6 (34). – С. 16–18.
233. Павельева О.Н. Применение современных методов увеличения нефтеотдачи на примере месторождений центра Оренбургской области // Труды Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – Нефтегазовому региону».– Тюмень, 2015. – С. 118–122.

234. Султанов Ш.Х., Андреев В.Е. Структура запасов и перспективы увеличения нефтеотдачи месторождений Дюртюлинской группы с применением микробиологических методов // Труды 3-ей международной конференции по химии нефти. – Уфа, 1997.– С. 15–16.
235. Беляева А.С., Никитина А.А., Кунакова Р.В., Мовсумзаде Э.М. Хронология развития и применения методов увеличения нефтеотдачи пластов на примере месторождений республики Башкортостан // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. – Т. 59, № 4. – С. 88–93.
236. 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.
237. Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. Адсорбция модифицированных лигносульфонатов на горных породах // Башкирский химический журнал. – 2017.– Т. 24, № 4. – С. 49–54.
238. Воробьев А.Е., Щесняк К.Е. Повышение нефтеотдачи на основе кислотной обработки продуктивного пласта // Вестник Атырауского университета нефти и газа им. С. Утебаева. – 2019. – № 2 (50). – С. 7–19.
239. Банникова О.Ю. Совершенствование технологии приготовления и применения буровых растворов на основе сухих полимерных смесей:автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Бугульма, 2015. – 22 с.
240. Шарафиева Р.Р., Умарова Н.Н. Разработка композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений методами математического планирования эксперимента // Вестник Технологического университета.– 2018.– Т. 21, № 5. – С. 182–186.
241. Ты Т.Н., Велиев М.М., Ле В.З. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений воздействием различных кислотно-щелочных систем на газожидкостный поток // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2014. – № 2 (96). – С. 97–106.

242. Пешкин О.В. Экспериментальное обоснование применения ацеталей для увеличения приемистости водонагнетательных скважин разрезающих рядов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1983. – 25 с.
243. Маслов В.В. Совершенствование технологии приготовления, разработка и выбор компонентов буровых промывочных жидкостей для строительства нефтяных и газовых скважин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2007. – 22 с.
244. Рыбальченко Ю.М. Разработка промывочной жидкости для бурения разведочных скважин в осложненных условиях: автореф. дис.... канд. техн. наук. – М., 2009. – 23 с.
245. Газизова Л.Б. Реакции переацетализации и обмена линейных ацеталей и их гетероаналогов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1982. – 25 с.
246. Газизова Л.Б. Реакции переацетализации и обмена линейных ацеталей и их гетероаналогов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1982. – 127 с.
247. Кальметьев З.Х. Синтез, реакции, строение 1,3-диокса-2-силацилогексанов, содержащих Si-H связь: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1988. – 24 с.
248. Каждан В.Д. Функционализации 5-нитро-2-*R*-1,3-диоксанов в реакциях сопряженного присоединения: дис... канд. хим. наук. – Уфа, 1992. – 125 с.
249. Нурбердиев Р. Гомолитические превращения эфиров муравьиной кислоты: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1987. – 129 с.
250. Оразов О.Г. Синтез галогенпроизводных ацеталей и их серусодержащих аналогов в реакциях галогенметилирования и галогенирования: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1989. – 130 с.
251. Сапаров А. Фотохимические реакции бензоацеталей: дис. ... канд. хим. наук. – Ашхабад–Уфа, 1991. – 143 с.
252. Галеева А.Г. Анион-радикальные реакции азот- и кислородсодержащих 5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1998. – 140 с.
253. Мельницкая Г.А. Синтез и расщепление реактивами Гриньяра 2-(фурил-2)-1,3-дигетероциклоалканов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1996. – 120 с.

254. Злотский С.С., Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Казакова А.Н. Превращения гем-дигалогенциклопропанов: синтеза циклических и ациклических гетероатомных соединений // Вестник академии наук РБ. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 30–34.
255. Аминова Э.К. Синтез и превращения полихлор-, бромциклопропанов: дис. ... канд.хим. наук. – Уфа, 2013. – 110с.
256. Смит В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – М.: Бином, 2009. – 750 с.
257. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
258. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. – 2017. – Т. 60, вып.1. – С. 95–101.
259. Богомазова А.А., Шириазданова А.Р., Михайлова Н.Н., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Гербицидная активность некоторых кислородсодержащих соединений // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т.17, № 3. – С. 33–35.
260. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валеев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 15. – С. 166–168.
261. Раскильдина Г.З. Получение этиловых эфиров полихлорциклопропанкарбоновых кислот / Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова, С.С. Злотский // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 8. – С. 1381–1383.
262. Борисова Ю. Г. Новые пути получения производных гем-циклопентендикарбоновых кислот / Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина, В.М. Яныбин, Р.М. Султанова, Л.В. Спирихин, С.С. Злотский // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 466, № 2. – 174–176.

263. Михайлова Н.Н. Получение биоактивных циклических ацеталей / Н.Н. Михайлова, Д.Н. Мунасыпов // Материалы региональной межвузовской научно-технической конференции. Секция «Промышленность. Экология. Бехопасность». – Уфа, 2005. – С. 81–82.
264. Михайлова Н.Н. Синтез и биологическая активность 2-дигалогенметил-1,3-диоксоланов / Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, Г.Г. Бабунова // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2005. – Т. 12. – С.21–22.
265. Михайлова Н.Н. Получение и расщепление 2-дигалогенметил-1,3-диоксацикланов / Н.Н. Михайлова, Д.Н. Мунасыпов // Химическая технология: сборник докладов Международной конференции по химической технологии ХТ 07. – М.: ЛЕНАНД, 2007. – С. 226–227.
266. Михайлова Н.Н. Взаимодействие 2,4-дизамещенных 1,3-диоксоланов с дихлоркарбеном / Н.Н. Михайлова, Д.Н. Мунасыпов // Материалы II региональной конференции молодых ученых (Крестовские чтения) Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем.– Иваново: Изд-во «Иваново», 2007. – С.86.
267. Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Мрясова Л.М., Злотский С.С. Получение и гербицидная активность некоторых сложных эфиров и амидов, включающих насыщенные кислородсодержащие гетероциклы // Химия и технология органических веществ. – 2019. – № 3(11). – С. 4–13.
268. Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез, гербицидная и антиокислительная активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, вып. 5. – С. 705–713.
269. Арбузова Т.В. Синтез замещенных *гем*-дихлорциклопропанов и реакции на их основе: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2006. – 111 с.
270. Клеттер Е.А. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводов и некоторые реакции алкенил-гем. -дихлорциклопропанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2009. – 24 с.

271. Гиниятуллина Э.Х. Реакции *o*-алкилирования и *o*-ацилирования на основе гидроксид-1,3-диоксациклоалканов: автореф. дис. ... канд.хим. наук. – Уфа, 2009. – 22 с.
272. Казакова А.Н. Синтезы простых эфиров, кеталей, аминов и дихлоралкениларенов на основе замещенных галогенметил-гем-дихлорциклопропанов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2011. – 131 с.
273. Тимофеева С.А. Реакции *o*- и *n*-алкилирования фенолов, спиртов и аминов хлорметилпроизводным 1,3-диоксолана и цианурхлоридом: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2011. – 115 с.
274. Богомазова А.А. Реакции замещенных фенолов и спиртов с моно- и полигалогенуглеводородами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2011. – 24 с.
275. Халимова Л.Х. Разработка биокаталитических систем для синтеза оптически активных веществ и утилизации эпихлоргидрина и хлоргидринов глицерина: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2000. – 26 с.
276. Калимуллина Л.Я. Разработка биокаталитических методов получения (r)- и (s)-3-haHthomepob 1-фенилэтанола и эйкозапентаеновой кислоты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2008. – 22 с.
277. Аскин А.Ф. Влияние микроволнового излучения на некоторые реакции внедрения и присоединения с участием карбэтоксинитренов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2008. – 122 с.
278. Чанышева А.Р. Синтез дикарбоновых кислот в реакциях окислительного сочетания и нуклеофильного замещения с участием енолят-анионов ацилатов лития: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2009. – 24 с.
279. Ленкова А.О. Реакции дианионов карбоновых кислот и оксимов с алкилгалогенидами, алкилгипохлоритами и алкилнитритами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2019. – 24 с.
280. Ишбаева А.У. Cu- и Pd-катализируемое сочетание в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2012. – 24 с.

281. Сунагатуллина А.Ш. Синтез низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников на основе (E)- и (Z)-изомеров 1,3-дихлорпропена: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2013. – 150 с.
282. Хлебникова Т.Д. Синтез, свойства и биологическая активность азотсодержащих и фурилзамещенных 1,3-дигетероциклоалканов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Уфа, 2001. – 48 с.
283. Мельницкая Е.И. Моделирование и прогноз свойств селективных растворителей для разделения углеводородной системы "гексан-бензол": автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2012. – 24 с.
284. Мазитова Е.Г. Перегруппировки в ионах, образованных при протонировании 1,3-диоксана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2004. – 23 с.
285. Нигматуллина Р.Г. Каталитические превращения аллилового и хлораллиловых эфиров *para*-крезола: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2007. – 210 с.
286. Никитина А.П. Превращения 5-метил-, 2-метил- и 2,5-диметил-1,3-диоксанов на кислотных катализаторах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2010. – 24 с.
287. Артемьева Е.Л. Моделирование реакции поглощения углекислого газа водными растворами аммиака и аминов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2010. – 170 с.
288. Кичатов К.Г. Абсорбция ацетилена из этан-этиленовой фракции селективными растворителями: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2011. – 24 с.
289. Кирлан С.А. Моделирование и прогноз свойств биологически активных гетероциклических соединений на основе связи «структура-активность-токсичность»: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Уфа, 2011. – 47 с.
290. Шагимуратов Р.Р. Микро-мезопористые титаносиликаты в реакциях жидкофазного окисления фенолов водными растворами пероксида водорода: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2013. – 24 с.
291. Вагнер Е.В. Влияние технологических параметров и качества природной воды на образование галогенуксусных кислот в составе продуктов

- дезинфекции воды хлором (на примере питьевой воды г. Уфы): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2012. – 17 с.
292. Вождаева М.Ю. Методология организации экологического мониторинга ограниченно-летучих органических соединений в воде: на примере промышленно-развитого региона: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М., 2015. – 48 с.
293. Малкова М.А. Мониторинг хлорирования воды хозяйственно-питьевого назначения и поиск путей снижения содержания галогенорганических соединений в питьевой воде: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2019. – 24 с.
294. Киекбаев Р.И. Мониторинг качества воды и разработка инженерных решений по повышению барьерной роли сооружений водоподготовки: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2007. – 230 с.
295. Холова А.Р. Мониторинг и оценка влияния техногенных органических загрязнителей на интегральный показатель химической безвредности питьевой воды г. Уфы: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2017. – 24 с.
296. Рахман А.К.М. Джамиля Мониторинг бенз(а)пирена в водных объектах: на примере р. Уфа: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2014. – 158 с.
297. Хамидуллина И.В. Биологическая очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием сульфатвосстанавливающих бактерий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2012. – 24 с.