

На правах рукописи

ПАРШИНА
Лидия Никифоровна

**ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИОЛОВ, ИХ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
АНАЛОГОВ. НОВЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ**

02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук



Иркутск - 2005

Работа выполнена в лаборатории неперелых гетероатомных соединений
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мирскова Анна Николаевна

доктор химических наук, профессор
Василевский Сергей Францевич

доктор химических наук, профессор
Копылова Лариса Ивановна


Ведущая организация: Иркутский государственный
университет

Защита состоится «1» марта 2005 года в 9⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание
ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу:
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института
химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан « 21 » января 2005 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, к. х. н.

 И. И. Сыханская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Постоянный интерес к химии виниловых эфиров обусловлен, с одной стороны, огромным синтетическим потенциалом этих соединений, позволяющим получать на их основе новые лекарственные препараты, аналоги природных соединений, уникальные полимеры, строительные блоки для создания веществ и материалов с заданными свойствами, а с другой - сохраняющейся ориентацией на ацетилен как универсальный исходный продукт для направленного органического синтеза.

Особое место среди виниловых эфиров занимают виниловые эфиры диолов, а также их серо- и азотсодержащие аналоги. Благодаря наличию дополнительных функциональных групп и гетероатомов, они обладают не только более многогранной реакционной способностью по сравнению с виниловыми эфирами алканолов, но и рядом специфических физико-химических свойств. Так, они склонны к комплексообразованию, в частности, с катионами щелочных металлов, что накладывает отпечаток на их химическое поведение. Виниловые моно- и диэфиры диолов и их аналогов могут использоваться в органическом синтезе как своеобразные "винилирующие агенты" для получения недоступных ранее виниловых эфиров с функциональными заместителями. Большинство виниловых эфиров этого типа растворяются в воде и при полимеризации дают водорастворимые и водонабухающие полимеры и сополимеры, которые могут служить основой при создании эффективных влагоадсорбентов, полупроницаемых мембран, пролонгаторов действия лекарственных препаратов, коагулянтов, флокулянтов и т. п. Кроме того, полимеры виниловых эфиров диолов и этаноламинов способны к образованию интерполимерных комплексов, например, с полиакриловыми кислотами, обладающих рядом ценных и порой уникальных свойств, существенно отличающихся от свойств составляющих их компонентов.

Тем не менее, до настоящей работы в области химии виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов оставались нерешенными такие принципиальные вопросы, как их отношение к гидроксидам щелочных металлов (катализаторам винилирования исходных гидроксилсодержащих соединений) и кислороду воздуха. Недостаточно внимания уделялось комплексообразующим свойствам виниловых эфиров, имеющих два и более гетероатома, и влиянию комплексообразования на реакционную способность. В синтетическом плане почти не изученной оставалась реакция диенового синтеза виниловых эфиров диолов и их сернистых аналогов с α,β -ненасыщенными альдегидами, приводящая к функционализированным дигидропиранам - структурам, родственными природным углеводам.

Таким образом, разработка на основе ацетилена новых общих подходов к синтезу виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов и изучение малоизвестных особенностей их реакционной способности - актуальная задача современной органической химии.

Данная работа выполнялась в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по теме: "Реакции ацетилена и его производных в присутствии сверхоснований и металлокомплексных реагентов и катализаторов" (№ государственной регистрации 01990000409) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований [гранты № 96-1597536 "Изучение общих закономерностей фундаментальных реакций ацетилена и его производных, протекающих в сверхосновных мультифазных системах" (1996-1999 гг.), № 00-1597456 "Химия ацетилена и его производных" (2000-2002 гг.)].

Цель работы:

- разработка высокоэффективных общих подходов к получению виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов, основанных на использовании винилирующих систем типа:

ацетилен - супероснование (гидроксид щелочного металла - полярный негидроксильный растворитель, триада CsF/NaOH/DMCO),

моновиниловый эфир диола - гидроксид щелочного металла - водно-органическая эмульсия - катализатор межфазного переноса;

- изучение реакционной способности виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов, поиск новых направлений их использования в органическом синтезе для получения полифункциональных соединений с потенциально полезными свойствами.

Научная новизна и практическая значимость работы. Основным итогом проведенных исследований является развитие прогрессивного направления в химии эфиров енолов - стимулирование нуклеофильного присоединения гидроксилсодержащих соединений к ацетилену с использованием сверхосновных каталитических сред. Это послужило основой для разработки высокоэффективных в препаративном отношении методов синтеза ранее труднодоступных продуктов исчерпывающего винилирования диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов.

Получена детализированная экспериментальная информация о закономерностях и особенностях взаимодействия образующихся виниловых эфиров с щелочным катализатором винилирования. Выявлено как активирующее (этиленгликоль, полиэтиленгликоли), так и тормозящее (гидроксиэтиламины) влияние комплексобразования между катионом катализатора и системой с β -расположением гетероатомов на процесс винилирования. Впервые обнаружено каталитическое влияние гидроксидов щелочных металлов на процессы внутримолекулярной ацетализации моновиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов и отщепления винилового спирта от полных виниловых эфиров диолов.

Обнаружено ранее неизвестное явление - поглощение виниловыми эфирами спиртов и диолов неактивированного молекулярного кислорода с образованием олигомеров и продуктов окислительной деструкции, главным образом формиатов. Доказан свободно-радикальный характер процесса.

Открыт неожиданный каталитический эффект виниловых эфиров с этиленоксидными группировками на реакции дегидроконденсации гидридосилоксанов и диспропорционирования триэтоксисилана.

На основе виниловых эфиров диолов, их сернистых и азотистых аналогов разработаны простые и универсальные методы синтеза функциональноразмещенных виниловых эфиров и сульфидов с аллильными, пропаргильными, метакрилатными, карбамидными, эпоксиацетальными, ациальными, аллил- и пропаргилламинными функциями.

Проведено систематическое исследование диеновой конденсации виниловых эфиров диолов и их сернистых аналогов с α,β -ненасыщенными альдегидами, в результате которой образуются новые функциональноразмещенные дигидропираны. Методом ^1H ЯМР спектроскопии изучены конформации синтезированных дигидропиранов. Установлено нарушение аномерного эффекта при введении метильного заместителя в четвертое положение дигидропиранового цикла. Показана высокая реакционная способность синтезированных дигидропиранов, обусловленная сочетанием в молекуле винилокси-, ацетальной или тиоацетальной группировок, а также функциональной группы заместителя.

Получены новые данные о кислотно-катализируемой ацетализации моновиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов и стабильности образующихся олигоацеталей. Показано, что низкие температуры способствуют реализации межмолекулярной ацетализации (полиприсоединению) и образованию олигомерных, а не циклических ацеталей.

Впервые осуществлена радикальная сополимеризация 2-(винилтио)этанола с акриловыми мономерами и N,N -диметил- N,N -диаллиламмоний хлоридом.

В ходе выполнения исследований разработаны технологичные методы синтеза винилоксиэтена, полных виниловых эфиров алкандиолов, олигоэтиленгликолей и этаноламинов, а также винилметиловых эфиров олигоэтиленгликолей. Обнаружено взаимодействие виниловых эфиров диолов со щелочными катализаторами их получения и кислородом воздуха, что имеет большое практическое значение при организации опытно-промышленного производства виниловых эфиров диолов, их хранении и транспортировке.

Среди полученных соединений выявлены стимуляторы роста культуры клеток высших растений и стимулятор пробуждения спящих почек сосны и кедра, эффективные отвердители эпоксидных смол, реагент для флотации медно-никелевых руд.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлялись на V Всесоюзной конференции по химии ацетиленов (Тбилиси, 1975), Третьей отчетной научно-методической конференции Омского университета (Омск, 1977), Второй республиканской научно-технической конференции "Химия и технология ацеталей" (Уфа, 1980), IV Всесоюзном симпозиуме по органическому синтезу "Новые методические принципы в органическом синтезе" (Москва, 1984), Семинаре-совещании-3 "Потребители и производители органических реактивов. Ярмарка идей" (Ереван, 1989), Региональной конференции Сибири и Дальнего Востока "Перспективы развития малотоннажной химии" (Красноярск, 1989), Семинаре-совещании-4 "Потребители и производители органических реактивов. Ярмарка идей" (Ереван, 1990), IV Всесоюзной конференции по химии и физико-химии олигомеров (Нальчик, 1990), IV Всесоюзной конференции "Водорастворимые полимеры и их применение" (Иркутск, 1991), VII Международном совещании по химическим реактивам "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-94" (Уфа, 1994), 19 Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1995), Всероссийской конференции "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение" (Москва, 2000), Всероссийском симпозиуме "Химия органических соединений кремния и серы" (Иркутск, 2001), XV Международной научно-технической конференции "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2002" (Уфа, 2002).

Материалы диссертации опубликованы в 41 статье в отечественных и зарубежных изданиях и 15 тезисах докладов на региональных, Всероссийских и международных конференциях, получены 6 авторских свидетельств на изобретения.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 341 странице и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы (457 литературных ссылок).

Автор благодарит к.х.н. Л. А. Опарину, д.х.н., профессора Н. К. Гусарову, к.х.н. М. Я. Хилько и к.х.н. О. В. Высоцкую, принимавших участие в этой работе на разных ее этапах.

Особая благодарность моему учителю - академику РАН Борису Александровичу Трофимову, без постоянной помощи которого данная работа не могла бы быть представлена в настоящем виде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

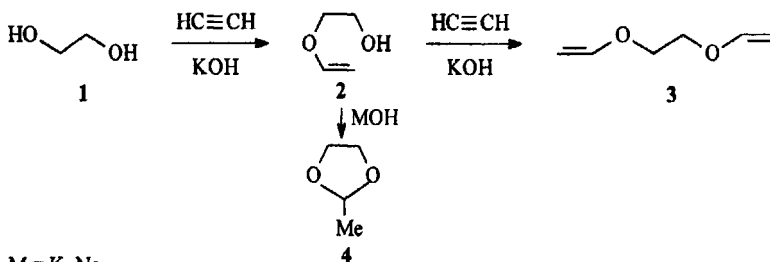
1. Новые аспекты синтеза виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов

1.1. Особенности винилирования диолов

1.1.1. Щелочной катализ ацетализации моновинилового эфира 1,2-этандиола

Винилирование 1,2- и 1,3-диолов в присутствии гидроксидов щелочных металлов сопровождается циклоацетализацией моновиниловых эфиров с образованием 2-метил-1,3-диоксацикланов. Считалось, что это чисто термический процесс, так как до настоящего исследования примеров щелочного катализа в химии енолов не было известно.

Мы нашли, что KOH и NaOH активно катализируют изомеризацию моновинилового эфира 1,2-этандиола (2) в 2-метил-1,3-диоксолан (4) при нагревании в стальном вращающемся автоклаве. Так, в присутствии 10 мас% щелочи при 150 °С выход диоксолана 4 составляет 66% в случае KOH и 28% для NaOH, при 120 °С изомеризация идет на 51 и 22%, соответственно. LiOH практически не катализирует процесс.



Поскольку в идентичных условиях щелочи не катализируют присоединение бутанола к бутилвиниловому эфиру, наблюдаемый эффект следует связывать со спецификой структуры моновинилового эфира этандиола (2), способного образовывать комплексный алкоколят с участием всех трех донорных центров (атомов кислорода и двойной связи) - наподобие комплексообразования катионов щелочных металлов с полиэфирами. По данным квантовохимических расчетов (Витковская Н. М., Московская Т. Э., Трофимов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1477-1479) склонность катионов щелочных металлов к образованию мультилигандных π -комплексов с кратной связью возрастает в последовательности $Li^+ < Na^+ < K^+$, что согласуется с наблюдаемым порядком активности щелочей в данном процессе.

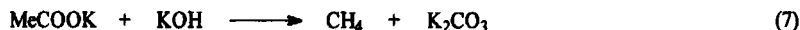
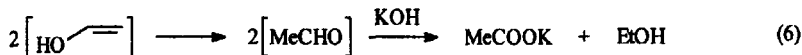
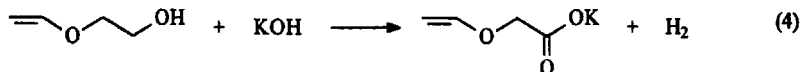
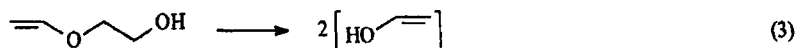
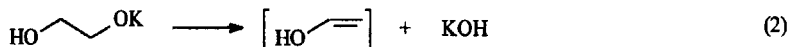
1.1.2. Реакции виниловых эфиров с гидроксидами щелочных металлов

Традиционно считалось, что вследствие повышенной нуклеофильности двойной связи виниловые эфиры инертны к действию оснований, являющихся катализаторами их получения. Оказалось, что при нагревании моновиниловые эфиры диолов вступают в различные реакции с гидроксидами щелочных металлов. Эти реакции, включая рассмотренную выше циклоацетализацию, имеют место уже во время винилирования и еще более выражены на стадии выделения моновиниловых эфиров диолов при их перегонке в присутствии щелочей.

Чистый моновиниловый эфир этандиола (2) с 10% МОН (M = K, Na, Li) бурно разлагается в конце перегонки (температура куба 170-200 °С, атмосферное давление) с выделением газообразных продуктов, в основном водорода (-70%), а также диоксида углерода, метана, этана, ацетилен и углеводородов C₃-C₅. Дистиллят характеризуется повышенным содержанием 2-метил-1,3-диоксолана (4) и воды. Образование диоксолана 4 рассмотрено в предыдущем разделе. Это первый пример специфического катализа внутримолекулярной циклизации моновинилового эфира этандиола гидроксидами щелочных металлов. Основным компонентом остатка после перегонки с КОН является ацетат калия, кроме того, в нем обнаружен поташ и смолообразные продукты.

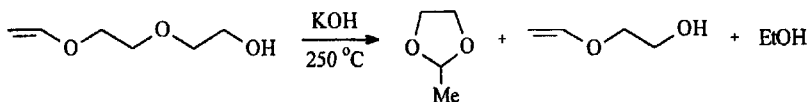
Интенсивность разложения моновинилового эфира 2 зависит от природы щелочи и уменьшается в ряду КОН > NaОН > LiОН. В присутствии КОН возможно взрывное развитие щелочного пиролиза.

Образование большинства идентифицированных продуктов можно связать с реакциями ретровинилирования (1), дегидратации (элиминирования гидроксида щелочного металла) (2), элиминирования винилового спирта (3), гидридным переносом (реакция Дюма-Стасса) (4), известным процессом прямого синтеза ацетатов из ацетилен и щелочи (5), редокс-диспропорционированием ацетальдегида по Тищенко-Каннищаро (6), декарбоксилированием ацетатов (7), а также всевозможными процессами восстановления выделяющимся водородом.



Перегонка моновиниловых эфиров 1,3-пропан-, 1,4-бутандиолов и диэтиленгликоля над КОН при атмосферном давлении протекает также с выделением газов, но более спокойно. Объем газообразных продуктов в 2,5-3 раза меньше, чем для эквимольных количеств моновинилового эфира этандиола, причем основным компонентом в них является водород, а ацетилен или отсутствует, или содержится в очень незначительных количествах. В случае моновинилового эфира 1,3-пропандиола (температура куба 170-180 °С) образуется до 10% 2-метил-1,3-диоксолана, а моновини-

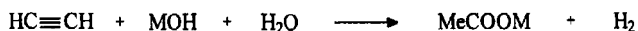
ловый эфир диэтиленгликоля при температуре куба 240-250 °С почти полностью расщепляется в более низкомолекулярные продукты: моновиниловый эфир этандиола, этанол и 2-метил-1,3-диоксолан.



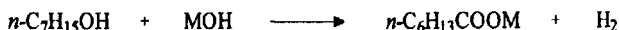
Наличие моновинилового эфира этандиола и 2-метил-1,3-диоксолана в продуктах щелочного пиролиза моновинилового эфира диэтиленгликоля нами связывается с элиминированием винилового спирта из виниловых эфиров диолов.

Деактивация катализатора винилирования путем превращения его в соли карбоновых кислот подробнее изучена нами на примере винилирования 1-гептанола как более простой модельной системе. При этом оценено влияние катиона щелочного металла как на скорость винилирования, так и на скорость деактивации катализатора.

Показано, что превращение гидроксидов в соли имеет место при винилировании как при атмосферном, так и при повышенном давлении ацетилен. Скорость поглощения ацетилена зависит от природы катиона щелочного металла и при винилировании под давлением снижается в ряду: $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O} \geq \text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O} > 2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$. Примерно в таком же порядке снижается скорость деактивации катализатора, причем в обычных условиях винилирования (давление ацетилена 14-17 атм, 150 °С, 5 ч) деактивация катализаторов винилирования ($\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) является практически полной, а в проточной системе при 165 °С за 7 ч отрабатывается примерно 30% катализатора. Образующиеся соли представлены в основном ацетатами и энантами. Соотношение солей зависит от природы и концентрации щелочного катализатора, температуры процесса и ряда других условий, но избыток ацетилена (высокое давление, подпитка ацетиленом в проточной системе) способствует образованию ацетатов.



Энантаты образуются из 1-гептанола и щелочи по реакции Дюма-Стасса

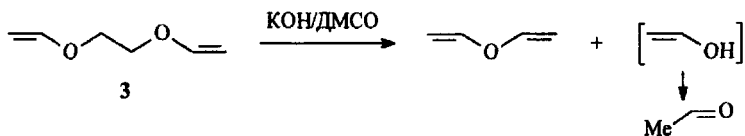


Таким образом, на примере винилирования 1-гептанола подтверждено участие щелочных катализаторов в побочных реакциях как с исходным спиртом, так и с ацетиленом, показана зависимость скорости деактивации катализатора от природы катиона щелочного металла и условий реакции.

1.1.3. Элиминирование винилового спирта из дивинилового эфира этандиола в системе КОН-ДМСО

Мнение об инертности простых виниловых эфиров к действию щелочей опровергается также элиминированием винилового спирта из дивинилового эфира этандиола (3) под действием сверхоснований.

Нами впервые показано, что при винилировании этандиола в системе КОН-ДМСО или при нагревании его дивинилового эфира (3) (110-140 °С) в сверхосновных системах происходит элиминирование винилового спирта с образованием винил-оксиэтена, выход до 60%.



В общем случае элиминированием винилового спирта можно объяснить и хорошо известный процесс образования виниловых эфиров более низкомолекулярных диолов при винилировании олигоэтиленгликолей, дополнительно облегчающийся присутствием ацетилена (Трофимов В. А. *Curr. Org. Chem.* 2002. Vol. 6, no. 13. P. 1121-1162). Найденная реакция открывает новый простой путь к разнообразным дивиниловым эфирам.

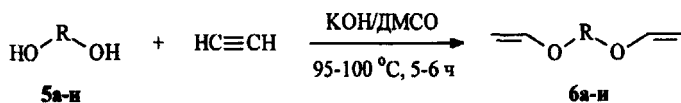
1.2. Синтез дивиниловых эфиров диолов в сверхосновных системах

1.2.1. Винилирование диолов в системе KOH-DMCO

До наших исследований винилированием при атмосферном давлении полные виниловые эфиры 1,2-диолов и полиолов получали с выходом не более 10% из-за побочного образования циклических ацеталей (раздел 1.1.1).

Использование суперосновной каталитической системы KOH-DMCO при винилировании этандиола (95-100 °С, 4-7 ч, эквивалентное количество KOH) позволило нам изменить соотношение скоростей конкурирующих реакций в пользу преимущественного образования дивинилового эфира 3 (выход 85-90%).

Для установления области применимости разработанного способа проведено винилирование ряда других диолов.



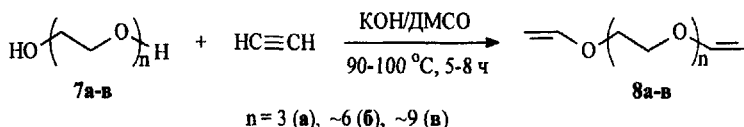
R = CH₂CH(Me) (а), CH(Me)CH(Me) (б), (CH₂)₃ (в), (CH₂)₂CH(Me) (г), CH₂C(Me)₂CH₂ (д), (CH₂)₄ (е), CH(Me)(CH₂)₂CH(Me) (ж), (CH₂)₆ (з), (CH₂)₇ (и)

Выходы дивиниловых эфиров (без оптимизации условий) составляют от 33-34% [**R = CH₂CH(Me) (6а), CH(Me)CH(Me) (6б)**] до 99% [**R = (CH₂)₇ (6и)**], что свидетельствует об универсальности данного подхода.

1.2.2. Винилирование полиэтиленгликолей и их монометильных эфиров в системе KOH-DMCO

Благодаря комплексообразующей способности краунподобных конформаций полиэтиленгликолей по отношению к катиону основания, их винилирование может заметно отличаться от винилирования спиртов и длинноцепочечных алкандиолов. Тем не менее оказалось, что условия, разработанные для винилирования диолов, в основном приемлемы и для олигоэтиленгликолей с молекулярной массой 150-400: атмосферное давление ацетилена, эквивалентное или близкое к нему соотношение гликоль : KOH, 1 М концентрация олигоэтиленгликоля (**7а-в**) в DMCO, 90-100 °С, продолжительность реакции 5-8 ч. Существенное снижение температуры реакции по сравнению с традиционной (150-170 °С) позволяет свести к минимуму характерные для олигоэтиленгли-

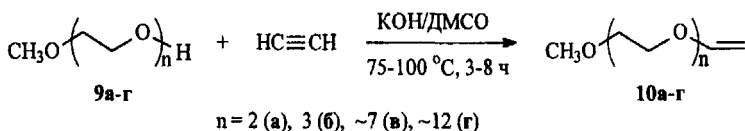
колей побочные процессы расщепления эфирной связи и элиминирования винилового спирта, что повышает селективность процесса и выход винилового эфира (60-70%).



Увеличение концентрации щелочи, температуры и продолжительности реакции приводит к снижению как выхода, так и чистоты образующегося винилового эфира, по-видимому, вследствие усиливающегося процесса отщепления винилового спирта от виниловых эфиров с образованием ацетальдегида и далее продуктов его конденсации, а также анионной полимеризации ацетилена из-за увеличения основности среды.

Использование ацетилена при повышенном давлении (12-14 атм) позволяет снизить температуру винилирования олигоэтиленгликолей до 70-80 °С и концентрацию гидроксида калия в 1.5 раза, а при 100 °С снизить концентрацию применяемого КОН в 2.5-3 раза.

Особенности винилирования олигоэтиленгликолей, обусловленные, в частности, увеличением основности системы с накоплением этиленоксидных звеньев, дополнительно связывающих катион калия, более ярко проявились при винилировании их монометильных эфиров (9а-г):



Винилирование при 100 °С (3 ч) проходит гладко только в случае метилового эфира диэтиленгликоля (9а) (выход **10а** 61%). При уменьшении вдвое концентрации катализатора и снижении температуры реакции до 75-85 °С удалось получить винил-метильный эфир триэтиленгликоля (**10б**) и винилметильный эфир олигоэтиленгликоля 9в ($n \sim 7$) (выходы **10б,в** 60-75%), но винилирование метилового эфира олигоэтиленгликоля **9г** ($n \sim 12$), по-прежнему сопровождалось полимеризацией ацетилена и образующегося ацетальдегида.

Для подавления этих процессов и достижения оптимальной основности каталитической системы винилирование метильных эфиров олигоэтиленгликолей **9в,г** ($n \sim 7, 12$) проведено в ДМСО с добавками воды (1.0 и 1.5 объем%, соответственно). Этот прием позволил увеличить выход (75-87%) и чистоту соответствующих винилметильных эфиров олигоэтиленгликолей.

1.2.3. Винилирование диолов с использованием систем CsF- MOH, CsF- MOH-DMCO (M = Li, Na)

В качестве новых сверхосновных катализаторов винилирования диолов нами были использованы системы CsF-MOH и CsF-MOH-DMCO (M = Li, Na), повышенная активность которых в основном обусловлена образованием гидроксида цезия (более основного, чем гидроксид калия).

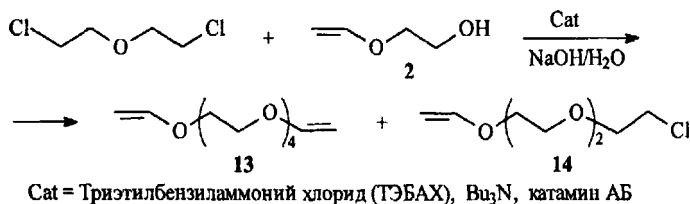
раствор диола в ДМСО, 100 °С, 2,5-5,5 ч) обеспечивает выход дивиниловых эфиров длинноцепочечных диолов нормального строения (1,4-бутандиол, 1,7-гептандиол и т. п.) до 90%, тогда как в сравнимых условиях в системе КОН-ДМСО выход этих дивиниловых эфиров находится на уровне 10% и приближается к 90% лишь при эквимольном соотношении КОН : диол.

Выходы дивиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов в системе CsF-NaOH-ДМСО в тех же условиях составляют 20-45% при полной или почти полной конверсии диолов. При этом, несмотря на достаточно длительное время винилирования, в реакционной смеси зачастую остаются моновиниловые эфиры (выход 16% для этандиола и 57% для 1,3-бутандиола). Повышение концентрации каталитической пары CsF-NaOH до 40 мол% позволяет селективно получать дивиниловый эфир этандиола, однако с выходом всего 31%. Все это свидетельствует о том, что как диол, так и основание расходуются в побочных реакциях. Наиболее вероятными из них являются образование солей карбоновых кислот по реакции Дюма-Стасса и отщепление винилового спирта от образующихся виниловых эфиров. Эти процессы, имея общий характер, наиболее выражены при винилировании 1,2- и 1,3-диолов, видимо, вследствие образования хелатных комплексов катионов щелочных металлов как с исходными диодами, так и продуктами их винилирования.

Таким образом, новые каталитические системы CsF-NaOH и CsF-NaOH-ДМСО эффективнее традиционных катализаторов КОН и КОН-ДМСО при винилировании длинноцепочечных алкандиолов, но уступают им при винилировании 1,2- и 1,3-диолов из-за повышенной активности в катализе побочных процессов.

1.2.4. Синтез дивиниловых эфиров диолов и их сернистых аналогов в условиях межфазного катализа

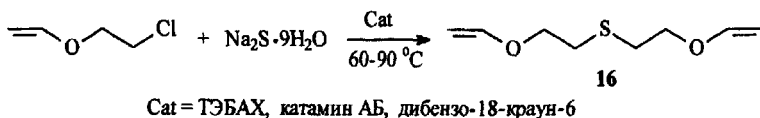
На примере дивинилового эфира тетраэтиленгликоля разработан метод получения виниловых эфиров олигоэтиленгликолей в условиях межфазного катализа, позволяющий избежать расщепления эфирных связей с образованием продуктов винилирования более низкомолекулярных гомологов. Метод основан на реакции 2,2'-дихлордиэтилового эфира с моновиниловым эфиром этандиола (2) при температуре 90 °С в присутствии 50%-ного водного раствора NaOH и катализаторов межфазного переноса [триэтилбензиламмоний хлорид, трибутиламин, 50%-ный водный раствор диметилбензилалкиламмоний хлорида (катамин АБ, Alk = C₁₀-C₁₈)] в количестве 1-20 мол% от исходного дихлордиэтилового эфира.



Двух-четырёхкратный стехиометрический избыток моновинилового эфира 2 и гидроксида натрия по отношению к 2,2'-дихлордиэтиловому эфиру способствует образованию продукта 13 (выход 80-94 % на вступивший в реакцию дихлордиэтиловый эфир). При эквимольном соотношении исходных реагентов единственным продуктом реакции является хлорэфир 14 (выход 62%).

Данный подход с успехом использован для синтеза дивиниловых эфиров других олигоэтиленгликолей. Так, дивиниловый эфир диэтиленгликоля (15) получали с выходом 66% на вступивший в реакцию эфир 2 взаимодействием последнего с винил-2-хлорэтиловым эфиром в присутствии трибутиламина в качестве катализатора.

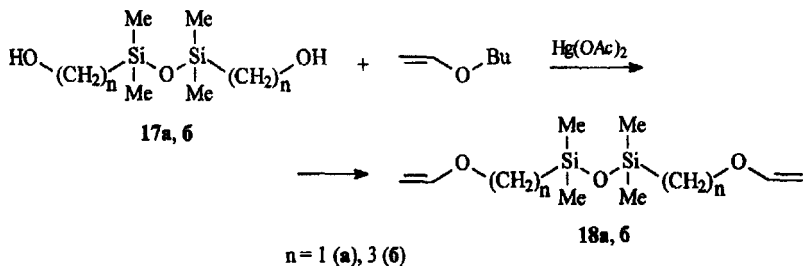
Дивиниловый эфир ди(гидроксиэтил)сульфида (16) получен из винил-2-хлорэтилового эфира и сульфида натрия в условиях межфазного катализа с выходом, близким к количественному (94-99%).



1.2.5. Синтез виниловых эфиров кремнийсодержащих диолов

Силоксановые диолы 17, содержащие группировку $\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 1, 3$), неустойчивы, особенно в щелочных условиях, и их прямое винилирование ацетиленом не удается осуществить даже при пониженной температуре в системе КОН-ДМСО.

Для синтеза их дивиниловых эфиров нами использован метод перевинилирования избытком бутилвинилового эфира в присутствии ацетата ртути. Выходы дивиниловых эфиров 18а,б составили 12% и 53%, соответственно, что согласуется со степенью устойчивости исходных соединений.



1.3. Основно-каталитическое винилирование гидроксиэтиламина

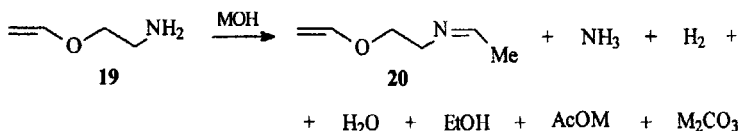
Неоднократно отмечаемые осложнения в реакциях гидроксиэтиламина с ацетиленом, особенно проявляющиеся при винилировании простейшего представителя - 2-гидроксиэтиламина, до наших работ систематически не изучались. Сюда относятся чувствительность процесса к колебаниям температуры, природе и концентрации катализатора, повышенный расход катализатора, образование ряда трудноотделяемых побочных продуктов и, как следствие, низкий выход целевого винилового эфира.

1.3.1. Синтез 2-винилоксиэтиламина

1.3.1.1. Превращения 2-винилоксиэтиламина в присутствии щелочей

Аналогично виниловым эфирам диолов 2-винилоксиэтиламин (19) претерпевает деструкцию не только в условиях винилирования, но и при нагревании в присутствии гидроксидов щелочных металлов с образованием сложной смеси жидких, твердых и

газообразных продуктов: 2-винилоксиэтилэтиленамина (20) (выход 1-48%), водорода (0.5-17 мол% от 19), аммиака (0-23 мол% от 19), ацетатов и карбонатов щелочных металлов, а также высокомолекулярных соединений, не содержащих азота. Кроме того, среди жидких продуктов идентифицированы этанол (0-5 мол% от 19) и вода (0-23 мол% от 19), количество которой резко возрастает при повышении температуры процесса.

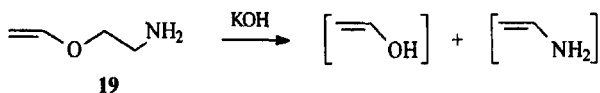


M = K, Na

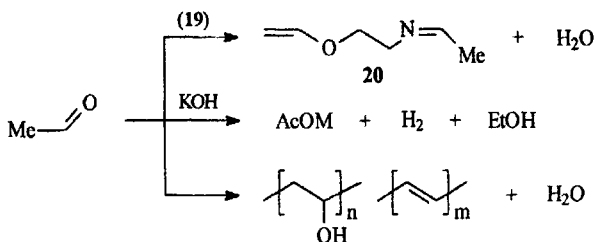
Степень деструкции 2-винилоксиэтиламина (19) определяется прежде всего природой щелочи и сильно зависит от ее концентрации (NaOH, KOH; 10-30 мас%), температуры и продолжительности процесса (100-150 °C, 1-5 ч). Так, в присутствии 30 мас% NaOH при 110-115 °C через 5 ч нагревания виниловый эфир 19 возвращался практически неизменным, тогда как при 140-150 °C деструкция эфира 19 достигает 30%. В случае KOH степень деструкции 19 в тех же условиях составляет 70 и 80%, соответственно.

Щелочь расходуется в процессе деструкции, образуя соли, в основном ацетаты и, в меньшей степени, карбонаты. При повышении температуры и продолжительности процесса общая масса жидких продуктов падает, но зато резко увеличивается масса твердых продуктов (смолы и солей).

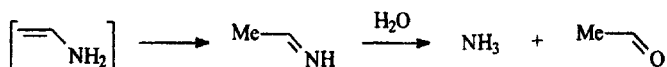
Из анализа полученных данных следует, что первым этапом щелочного разложения 2-винилоксиэтиламина (19) является его распад на виниловый спирт и виниламин,



которые претерпевают ряд превращений. Виниловый спирт изомеризуется в ацетальдегид, который расходуется на основание Шиффа 20, ацетат калия, водород и этанол (реакции Дюма-Стасса и Тищенко-Каннишаро), а также на высокомолекулярные продукты конденсации:



Виниламин в результате изомеризации и гидролиза может служить дополнительным источником ацетальдегида, а также аммиака и смолистых продуктов.

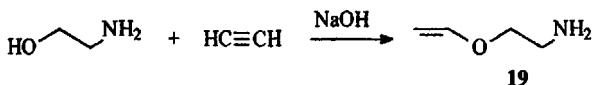


Встречный синтез 2-винилоксиэтилэтиленамина (20) взаимодействием 19 и ацетальдегида подтверждает предлагаемую схему.

1.3.1.2. Усовершенствованный метод получения 2-винилоксиэтиламина

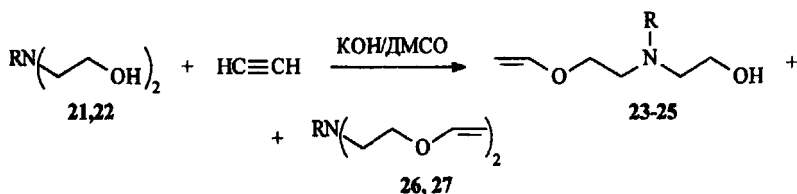
Винилирование 2-гидроксиэтиламина в сверхосновной каталитической системе КОН-ДМСО также сопровождается частичным разложением целевого 2-винилоксиэтиламина (19) с образованием ряда побочных продуктов, таких как этанол, ацетальдегид, аммиак и продукты их дальнейших превращений (2-винилоксиэтилэтиленамин), а также образованием продукта гидратационной тримеризации ацетилена - 2-винилокси-1,3-бутадиена. При проведении реакции в системе КОН-ДМСО под давлением ацетилена (14-16 атм, 10-100 мол% КОН, 100 °С, 3 ч) 2-винилоксиэтиламин (19) образуется с выходом 43-52%. Выведение 2-винилоксиэтиламина из зоны реакции (система КОН-ДМСО, атмосферное давление ацетилена с одновременной отгонкой винилового эфира 19) увеличивает выход до 60%. Повышение температуры и концентрации щелочи способствует деструктивным процессам.

Учитывая полученные данные, мы осуществили винилирование 2-гидроксиэтиламина при атмосферном давлении ацетилена без растворителя в присутствии 2-10% NaOH при температуре 120-150 °С с одновременной отгонкой образующегося винилового эфира 19. В этих условиях выход 2-винилоксиэтиламина (19) составил 90-96%.



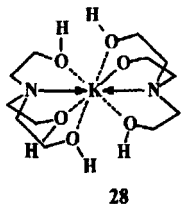
1.3.2. Синтез полных виниловых эфиров бис- и трис(2-гидроксиэтил)аминов в сверхосновной системе КОН-ДМСО

В отличие от 2-винилоксиэтиламина (19) виниловые эфиры бис- и трис(2-гидроксиэтил)аминов в условиях винилирования подвергаются щелочной деструкции значительно меньше, и методология винилирования диолов при атмосферном давлении ацетилена в присутствии сверхосновной каталитической пары КОН-ДМСО оказалась вполне применимой для таких специфических ди- и триолов как бис- (21) и трис(гидроксиэтил)амины (22).



R = H (**21, 23, 26**); CH₂CH₂OH (**22, 24**); CH₂CH₂OCH=CH₂ (**25, 27**)

Особенностью реакции в этом случае [не отмеченной до наших исследований ни в одной из работ по винилированию бис- или трис(2-гидроксиэтил)амина] является образование комплексов калиевых алкоголятов бис- (21) или трис(2-гидроксиэтил)амина (22) со второй молекулой того же амина. Комплекс 28 трис(2-гидроксиэтил)амина был выделен и охарактеризован методами ИК спектроскопии, потенциометрического титрования и элементарным анализом. Бис(2-гидроксиэтил)амин (21) в присутствии его предварительно полученного алкоголята образует трудновыделяемый комплекс в виде желатиноподобной массы.

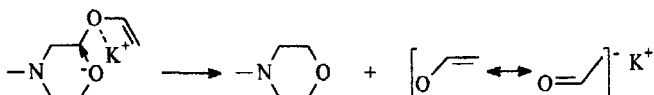


В случае трис(2-гидроксиэтил)амина образование комплекса 28, выпадающего в осадок, оказывает определяющее влияние на ход реакции, поскольку снижается основность раствора (катализатор уходит в твердую фазу). Отсюда следует, что присутствие небольших количеств воды, обычно препятствующей основно-каталитическому винилированию спиртов, в данном случае способствует повышению выхода виниловых эфиров трис(2-гидроксиэтил)амина, а использование алкоголята трис(2-гидроксиэтил)амина вместо КОН и тщательная осушка исходных реагентов только ухудшает результаты винилирования.

В препаративном плане близким к оптимальному является использование эквивальных по отношению к аминам 21, 22 количеств гидроксида калия, что в интервале 90-100 °С обеспечивает достаточно высокую скорость винилирования (продолжительность реакции 6-10 ч) и выход полных виниловых эфиров (80% для дивинилового эфира 26, 52% для тривинилового эфира 27). Принципиально важную роль используемой при этом сверхосновной каталитической системы КОН-ДМСО иллюстрирует опыт, когда в тех же близких к оптимальным условиям, но в отсутствие ДМСО, выход дивинилового эфира 26 не достигает 1%, а в автоклаве под давлением ацетилена 15 атм выход этого эфира составляет всего 49%.

Реакция сопровождается образованием летучих продуктов, количество которых возрастает с увеличением основности системы, температуры и продолжительности процесса. Около половины из них (в основном, дивинилсульфид и винилметилсульфид) своим происхождением обязаны присутствию активного растворителя - ДМСО, другие же образуются за счет гидратации ацетилена (2-винилокси-1,3-бутадиен) и при разложении виниловых эфиров. Среди них при винилировании трис(2-гидроксиэтиламина) идентифицирован бис(2-винилоксиэтил)амин (26) и N-(винилоксиэтил)морфолин.

Вероятным путем образования морфолинового цикла может быть внутримолекулярное нуклеофильное замещение винилоксигруппы.



Движущей силой такого замещения может быть высвобождение устойчивой уходящей группы - енолят аниона, что является также одной из главных причин легкого элиминирования винилового спирта от некоторых виниловых эфиров под действием сильных оснований. Предложенная схема подтверждена нами получением N-(2-винилоксиэтил)морфолина при нагревании (170 °С) дивинилового эфира 25 в присутствии КОН.

Замена КОН на NaOH заметно сказывается на скорости винилирования трис(2-гидроксиэтил)амина, хотя натриевый комплекс, аналогичный 28, менее стабилен, чем

калийевый. В сопоставимых условиях следы тривинилового эфира 27 появляются в реакционной смеси лишь через 15 ч, а выход неполных виниловых эфиров 24, 25 за это время составляет всего 20%. Никаких побочных продуктов в этом случае не образуется, что подтверждает их происхождение не из исходного соединения 22, а из его виниловых эфиров.

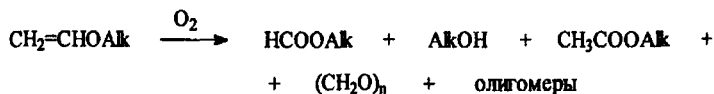
Таким образом, применение сверхосновной системы КОН-ДМСО для активации нуклеофильного присоединения бис- и трис(2-гидроксиэтил)аминов к ацетилену обеспечивает существенное ускорение реакции и за счет этого получение продуктов исчерпывающего винилирования с высокими выходами и чистотой.

2. Реакционная способность виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов

2.1. Окислительная полимеризация виниловых эфиров

Сведения о взаимодействии эфиров енолов с молекулярным кислородом до наших исследований были крайне ограничены и относились в основном к реакциям с синглетным кислородом или озоном. Однако, как показали наши исследования, даже при нагревании моновинилового эфира 1,2-этандиола на воздухе (120 °С, 5 ч) образуется около 20% олигомера (молекулярная масса 600-700), по составу отвечающего сополимеру винилового эфира с кислородом. Процесс тормозится добавками гидрохинона, что указывает на его радикальный характер. Наличие двух высокорекреакционноспособных групп в виниловых эфирах диолов усложняет понимание их окислительной полимеризации, поэтому более рационально было начать изучение этого процесса с виниловых эфиров спиртов.

Мы нашли, что алкилвиниловые эфиры при 80 °С и выше в отсутствие катализаторов и фотосенсибилизаторов при атмосферном давлении способны поглощать молекулярный кислород, начело превращаясь в смесь летучих продуктов окисления и олигомеров в соотношении 1:1-1.5. Летучие продукты представлены в основном алкилформиатами (~60%), алканолами (-10-20%), алкилацетатами (~15%) и формальдегидом.



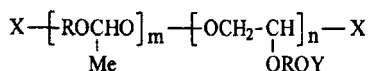
Alk = *n*-Bu, *i*-Bu, *n*-C₆H₁₃.

Олигомеры имеют низкую молекулярную массу и являются, в основном, димерами, по составу отвечая соотношению $\text{CH}_2=\text{CHOAlk} : \text{O} = 1 : 1.2-1.6$. Изучение их строения с помощью ¹H ЯМР и ИК спектроскопии, а также химическими методами показало, что они содержат эфирные, сложноэфирные и ацетальные группировки и не содержат винилоксигрупп. Сопоставление полученных результатов с литературными данными по окислительной полимеризации ненасыщенных соединений позволяет сделать вывод, что образование продуктов реакции происходит путем присоединения бирадикала молекулярного кислорода к винилоксигруппе и последующих превращений образующегося аддукта.

Взаимодействие кислорода с виниловыми эфирами диолов идет аналогично, но осложняется присутствием второй функциональной группы. Дивиниловые эфиры диолов за счет двух винилоксигрупп дают сшитые полимеры, а моновиниловые эфиры

вступают в конкурирующую реакцию полиацетализации. Катализаторами полиацетализации служат органические кислоты, образующиеся в процессе окисления или в результате омыления сложноэфирных группировок следами влаги. Участие в процессе полимеризации двух функциональных группировок приводит к повышению общего выхода полимеров до 80-90%. Полимеры содержат эфирные, сложноэфирные и гидроксильные группы и не содержат винилокси групп, за исключением полимеров дивиниловых эфиров диолов, где часть винилокси групп остается.

Их строение можно приблизительно изобразить формулой



R = (CH₂)_l, l = 2, 3; (CH₂)₂O(CH₂)₂;

X = OROH, OROCH=CH₂, OROCSCH₃, OROCH;

Y = H, CH=CH₂, полимерная цепь, аналогичная вышеприведенной (для сшитых полимеров)

Определен состав смеси мономерных продуктов, образующихся при взаимодействии моно- (2) и дивиниловых (3) эфиров этандиола с молекулярным кислородом (ГЖХ). Основным мономерным продуктом окисления моновинилового эфира этандиола является гидроксиэтилформиат, HOCH₂CH₂OC(O)H, (30-40%), а дивинилового эфира этандиола - винилоксиэтилформиат, CH₂=CHOCCH₂CH₂OC(O)H, (60-65%), что соответствует образованию алкилформиатов при окислении алкилвиниловых эфиров. При дальнейшем окислении из винилоксиэтилформиата образуется диформиат этандиола (8-11%). Алкилацетатам, образующимся при окислении алкилвиниловых эфиров, в данном случае соответствуют гидроксиэтилацетат (6-7% из моновинилового эфира этандиола) и винилоксиэтилацетат (5-10% из дивинилового эфира этандиола), а спиртам - этандиол (до 40%) и его моновиниловый эфир (10-14%), соответственно. Кроме того, заметны процессы перэтерификации в присутствии кислот, объясняющие образование диэфиров этандиола при окислении моновинилового эфира. Присутствие кислот вызывает также изомеризацию моновинилового эфира этандиола в 2-метил-1,3-диоксолан (до 30% в смеси мономерных продуктов окисления моновинилового эфира).

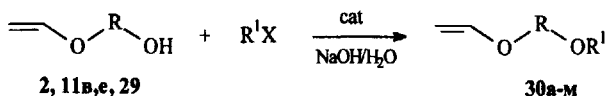
2.2. Виниловые эфиры диолов и их сернистые аналоги как винилирующие агенты в синтезе функциональнозамещенных виниловых эфиров

2.2.1. Алкилирование моновиниловых эфиров диолов в условиях межфазного катализа

Реакции моновиниловых эфиров диолов с различными галогенпроизводными в водной щелочной среде в присутствии катализаторов межфазного переноса систематически использованы как новая методология для синтеза функциональнозамещенных виниловых эфиров (30).

Метод принципиально упрощает получение виниловых эфиров с функциональными заместителями, синтез которых ранее осуществлялся из соответствующих алкоголятов. Даже при комнатной температуре реакции протекают быстро и позволяют получать целевые продукты с хорошими выходами (до 85%). Реакцию проводят при интенсивном перемешивании и мольном соотношении компонентов - моновиниловый эфир диола : органилгалогенид : гидроксид натрия, равном соответственно 1 : 1-3 : 2-5.

В оптимальных условиях выходы продуктов практически количественные (94-97%).



R = (CH₂)₂ (**2, 30а-д**), (CH₂)₃ (**11в, 30е, ж**), (CH₂)₄ (**11е, 30з, и**), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**29, 30к-м**);

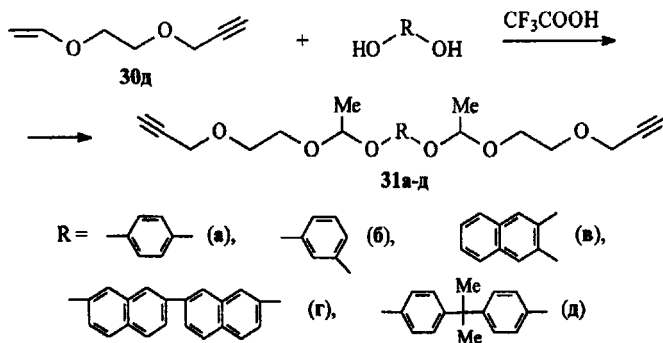
X = Br: R¹ = Et (**30а, к**), Pr (**30б**), Bu (**30в**), CH₂=CHCH₂ (**30г, е, з, л**), HC≡CCH₂ (**30м**);

X = Cl: R¹ = HC≡CCH₂ (**30д, ж, и**)

cat = ТЭБАХ, катамин АБ, Alk₃N (Alk = Et, Bu), полиэтиленгликоли 1000 и 2000

Функциональные виниловые эфиры на основе этандиола с приемлемым выходом могут быть получены и без катализатора, что указывает на возможность исходного моновинилового эфира этандиола и продуктов выполнять межфазный перенос за счет координации с катионом щелочного металла с образованием краунподобных комплексов.

Селективным электрофильным присоединением гидрокси- и бис-фенолов по двойной связи винилпропаргилового диэфира этандиола (**30д**) осуществлен синтез бис-ацеталей ароматических диолов с терминальными ацетиленовыми группами (**31а-д**) - перспективных мономеров для получения полимеров реакцией полициклотримеризации.

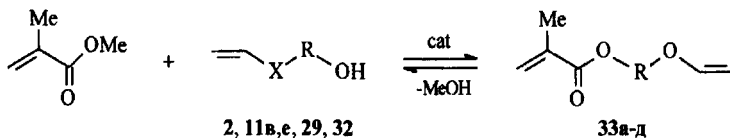


Мягкие условия реакции (комнатная температура, 10-40 мин), приводящие к количественному выходу аддуктов **31а-д**, обеспечиваются выбором катализаторов - перфторкарбонных кислот (0.3-1.7% от массы реакционной смеси), которые не вызывают осмоления и других побочных процессов. В единичных случаях для ускорения реакции дополнительно требуется кратковременный нагрев реакционной смеси до 40-70 °С.

2.2.2. Этерификация моновиниловых эфиров диолов метилметакрилатом

Винилоксиалкилметакрилаты - высокоактивные бифункциональные мономеры - наиболее удобно и экономично получать переэтерификацией промышленно доступного метилметакрилата моновиниловыми эфирами диолов, однако для успешного осуществления процесса необходимы эффективные катализаторы и ингибиторы полимеризации.

Оценив результаты применения различных катализаторов $[(EtO)_3Al, MeOK, MeONa, CH_2=CHOCH_2CH_2OM]$ ($M=K, Na, Li$) при получении 2-(винилокси)этилметакрилата (33а), мы нашли, что лучшими являются соответствующие винилоксиалкилаты натрия в количестве 0.5-1.0% от массы реакционной смеси в виде 5-10% растворов в соответствующем моновиниловом эфире диола.



$R = (CH_2)_2$ (2, 32, 33а, д), $(CH_2)_3$ (11в, 33б), $(CH_2)_4$ (11е, 33в), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (29, 33г)

$X = O$ (2, 11в, е, 29, 33а-г), S (32, 33д); cat = $CH_2=CHORNa$

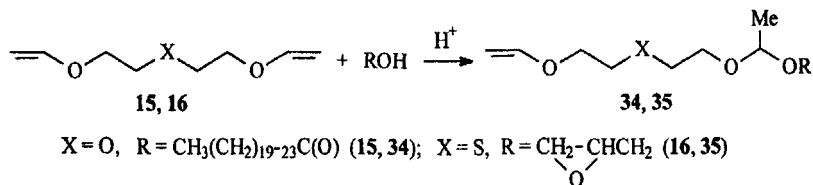
Для более полного подавления реакции радикальной полимеризации исходных и конечных продуктов использована полифункциональная ингибирующая система гидрохинон - фенил- β -нафтиламин в соотношении 1:1 (0.5-1.0% от массы реагентов). Выход 2-винилтиоэтилметакрилата (33д) в этих условиях составляет 50%, остальных метакрилатов (33а-г) 80-96%.

Винилоксиалкилметакрилаты 33а-д далее использованы в синтезе новых групп функциональных метакрилатов путем селективного присоединения различных аддендов к винилоксигруппе.

2.2.3. Электрофильное присоединение к дивиниловым эфирам диолов

Один из результативных подходов к синтезу функциональных виниловых эфиров - селективное моноприсоединение кислот и спиртов к дивиниловым эфирам диолов - развит нами на примере синтеза виниловых эфиров 34,35.

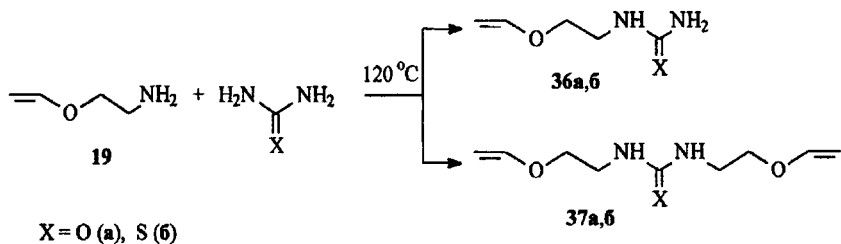
Виниловые эфиры с ацидальными функциями 34 получены с выходом 90% при нагревании (80 °С) дивинилового эфира диэтиленгликоля (15), взятого в избытке, с высшими карбоновыми кислотами.



Моноаддукт 35 - первый представитель серосодержащих винилоксиэпоксиацеталей - образуется в мягких условиях (38-40 °С, 2 ч) в результате селективного присоединения глицидола к бис(2-винилоксиэтил)сульфиду (16) (мольное соотношение реагентов - 2 : 1, соответственно) в присутствии трифторуксусной кислоты (0.5 мас%). Выход 35 97% (рассчитан на прореагировавший глицидол, конверсия которого 38%). Наличие двух асимметрических атомов углерода (ацетального и метанового) в виниловом эфире 35 обуславливает существование его в виде смеси диастереоизомеров, что проявляется удвоением сигналов ацетальной группировки в спектре 1H ЯМР. Диаддукт глицидола и бис(2-винилоксиэтил)сульфида в указанных условиях практически не образуется.

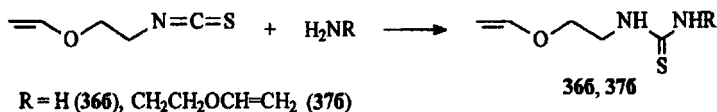
2.3. Функционально замещенные виниловые эфиры на основе 2-винилоксиэтиламина

N-Моно- и *N,N*-бис(винилоксиалкил)карбамиды и тиокарбамиды - перспективные биологически активные соединения, мономеры и синтоны - наиболее удобно получать взаимодействием соответствующей мочевины с 2-винилоксиэтиламином (19). С целью получения новых данных о закономерностях реакции и выяснения ее препаративных возможностей проведено сплавление амина 19 с мочевиной или тиомочевиной.

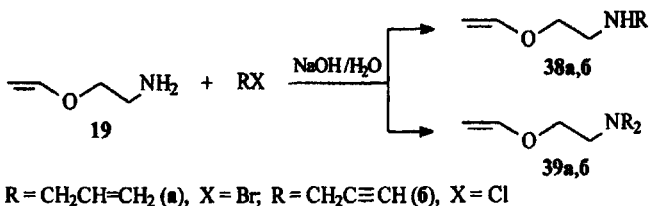


При эквимольном соотношении реагентов и температуре 120 °С за 5 ч образуются монозамещенные карбамиды и тиокарбамиды **36a,b**, а при кипячении в избытке винилового эфира - продукты двойного замещения **37a,b**. Выходы виниловых эфиров **36a**, **37a** - от 85% до количественных; для продуктов **36b**, **37b**, спектрально и по данным элементного анализа соответствующих тиокарбамидам, не удалось подобрать удовлетворительных методов очистки.

Эти виниловые эфиры в чистом виде получены присоединением водного аммиака и 2-винилоксиэтиламина (19) к 2-винилоксиэтилизотиоцианату (комнатная температура, 10-20 мин, выходы количественные).



N-(Винилоксиэтил)аллил- и *N*-(винилоксиэтил)пропаргиламины получены алкилированием 2-винилоксиэтиламина (19) соответствующими галогенпроизводными в двухфазной водно-органической системе (комнатная температура, 2-6 ч), в качестве водной фазы использован концентрированный (50%-ный) раствор NaOH.



Применение в качестве катализатора ТЭБАХ не оказывает заметного влияния на процесс, т. к. образующиеся третичные амины и продукты их кватернизации выполняют

функцию катализатора межфазного переноса. Выходы аллилпроизводных 38а, 39а - 70-80%, тогда как монопропаргиламин 38б образуется с выходом 40-50%, а выход дипропаргиламина 39б - всего 20-25%. Причиной, по-видимому, является образование соответствующих четвертичных аммониевых солей, остающихся в водной фазе.

Винилоксиэтилдипропаргиламин (39б) получен также пропаргиллированием амина 19 избытком пропаргилхлорида в системе КОН-ДМСО (40-45 °С, 6 ч, выход 73%).

Таким образом, разработанные нами методологии позволяют на основе виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов получать новые, недоступные ранее семейства полифункциональных виниловых эфиров.

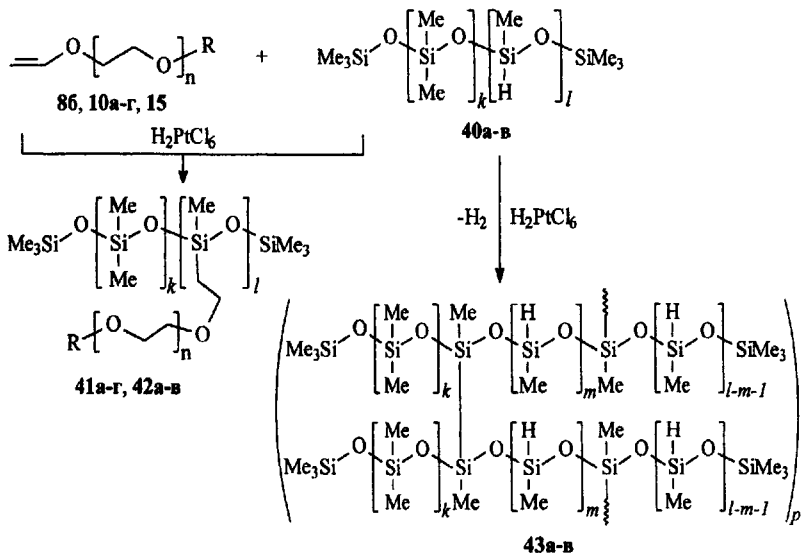
2.4. Гидросилилирование виниловых эфиров олигоэтиленгликолей полигидридосилоксанами

Реакция полигидридосилоксанов с виниловыми эфирами этиленгликолей, особенно олигомерных этиленгликолей, открывает удобный путь к синтезу перспективных полимерных электролитов для литиевых батарей новых поколений, т. к. в качестве основной цепи полимерной матрицы они имеют высокогибкую полисилоксановую цепь, а в боковых цепях - олигооксиэтиленовые блоки, способствующие сольватированию и транспортировке катионов.

Нами обнаружено, что гидросилилирование винилметильных и дивиниловых эфиров олигоэтиленгликолей полиметилгидридосилоксанами в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопровождается не только ожидаемой полимеризацией виниловых эфиров, но и неожиданной гомодегидроконденсацией полиметилгидридосилоксанов и промежуточных аддуктов гидросилилирования с образованием Si-Si-связей и выделением водорода. Соотношение скоростей основной и побочных реакций определяется величиной и строением молекул реагирующих веществ, а также условиями проведения экспериментов. В отсутствие растворителя при эквивалентных по функциональным группам количествах реагентов основными процессами являются полимеризация виниловых эфиров и дегидроконденсация силоксанов. Избыток метил- или дивинилового эфира **86, 10а-г, 15** (до полуторакратного) и нагревание (40-90 °С) способствуют взаимному растворению реагентов и гидросилилированию, что приводит к образованию всех трех продуктов с преобладанием полимера винилового эфира. Гидросилилирование становится основным направлением, если вести процесс при комнатной температуре в растворителе (ТГФ, бензол) при эквивалентных по соотношению винилокси групп и Si-H-связей количествах реагентов, их общей концентрации -1.2-7.5 г-экв/л и концентрации катализатора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в виде 0.1 N раствора в ТГФ или изопропаноле) 0.07-0.25 мол% по отношению к виниловому эфиру. О гомодегидроконденсации силоксанов **40а-в** свидетельствует выделение водорода и появление в жидкой реакционной смеси твердых нерастворимых частиц сшившегося силоксана. При разбавлении растворов и увеличении концентрации катализатора скорость гомодегидроконденсации повышается, добавка трибутиламина тормозит ее. Так, при общей концентрации виниловых эфиров **10а** и **15** и силоксана **40а** в ТГФ, равной 7.5 г-экв/л (эквивалентное соотношение винилокси- и Si-H-групп), выделение водорода, соответствующее гомодегидроконденсации, составляет -4% от максимально возможного количества, а при десятикратном разбавлении увеличивается до -27%. Увеличение в 3 раза количества катализатора (от 0.03 до 0.09 мол% по отношению к сумме виниловых эфиров) приводит в обоих случаях к возрастанию количества выделившегося водорода в 1.5 раза (6 и 43%, соответственно).

Наиболее подвержен гомодегидроконденсации под действием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поли-

метилгидридосилоксан (**40а**), имеющий Si-H-группы в каждом звене силоксановой цепочки, который в присутствии 0.2 мас% H_2PtCl_6 при комнатной температуре через 4 ч превращается в твердый продукт с выделением до 10% от теоретически возможного количества водорода. Силоксаны с 50%-ным (**40б**) и 15%-ным (**40в**) содержанием Si-H-группировок затвердевают через 1 и 3 суток, соответственно.



R = Me (**10а-г**, **41а-г**); CH=CH₂ (**86**, **15**, **42а-в**); n = 2 (**10а**, **15**, **41а**, **42а**), n = 3 (**10б**, **41б**), n = ~6 (**86**, **42б**, **42в**), n = ~7 (**10в**, **41в**), n = ~12 (**10г**, **41г**); k = 0, l = ~15-20 (**40а**, **41а**, **42а**, **43а**), k = l = ~15 (**40б**, **41б-г**, **42б**, **43б**), k = 4-5, l = ~25-30 (**40в**, **42в**, **43в**)

Продукты силилирования **41а-г**, **42а-в** обладают свойствами полимерных электролитов: электропроводность ~ 1 М растворов трифлата или бифтрифторметил-сульфонил)имида лития в них составляет $\sim 10^{-5}$ См/см.

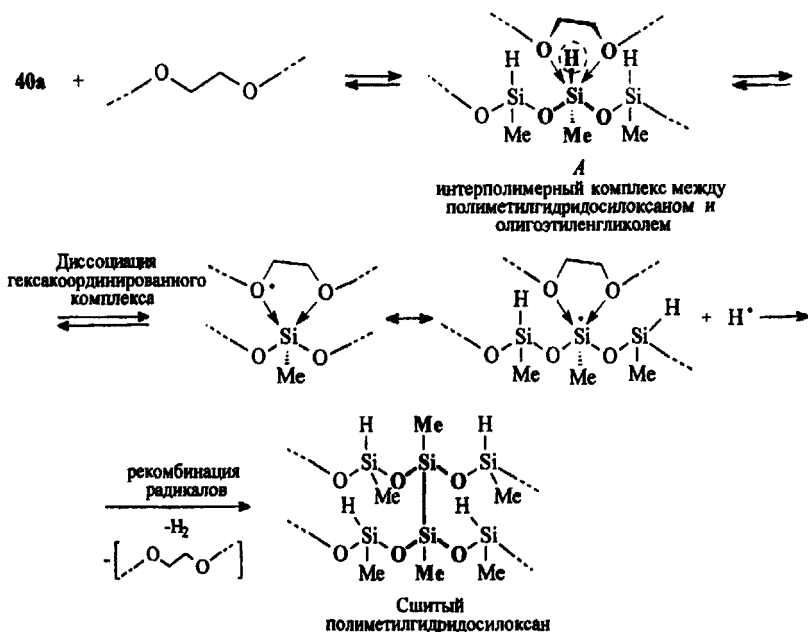
2.5. Виниловые эфиры олигоэтиленгликолей как катализаторы реакций дегидроконденсации и диспропорционирования силанов

2.5.1. Катализ гомодегидроконденсации полиметилгидридосилоксана виниловыми эфирами олигоэтиленгликолей

На примере полиметилгидридосилоксана **40а**, содержащего Si-H-группировки в каждом звене силоксановой структуры, нами обнаружено, что эфиры олигоэтиленгликолей (ЭОГ), включая их дивиниловые эфиры (**8а-в**, **15**), катализируют гомодегидроконденсацию гидридосилоксанов, сопровождающуюся выделением водорода. Реакция протекает как при комнатной температуре, так и при нагревании (50-80 °С), в двухфазной системе (**40а** и ЭОГ не смешиваются) или в растворе (например, в бензоле). Полиметилгидридосилоксан **40а** при этом дает белый нерастворимый полимер, согласно ИК спектру содержащий остаточные Si-H-связи, количество которых, как и выход полимера, зависят от условий проведения реакции: температуры, времени, количества

катализатора, наличия растворителя. В отсутствие растворителя, а также на последних стадиях проведения реакции в растворителе, когда начинается выпадение полимера из раствора, большую роль играет перемешивание. Так, при добавлении к полисилоксану **40a** 10 или 50 мол% дивинилового эфира олигоэтиленгликоля **8б** или **8в** (молекулярная масса исходного гликоля 300 или 400) за 15 суток при комнатной температуре выделяется от 2 до 20% теоретически возможного количества водорода и образуется слабосшитый желеобразный продукт гомодегидроконденсации с выходом 20-75% от веса взятого силоксана. При использовании раствора в бензоле (реакционная смесь : растворитель = ~1:1) скорость реакции за счет разбавления практически не повышается, но становится заметной разница в эффективности влияния различного количества катализатора: в присутствии 50 мол% дивинилового эфира олигоэтиленгликоля **8б** или **8в** за 45 суток выделяется около 40% теоретически возможного количества водорода, тогда как с 10 мол% катализатора - лишь около 20%. Выход полимера варьирует менее заметно - от 60 до 90%, поскольку меняется частота сшивки. При нагревании до 70 °С образование полимера с выходом до 80% происходит в течение 8-20 ч, но сопровождается значительно меньшим выделением водорода (5-10% от теории), что объясняется меньшей частотой сшивки.

По-видимому, реакция протекает через образование силоксанового комплекса хелатного типа **A** с участием атомов кислорода этиленгликолевого звена, в которых атом кремния находится в гексакоординированном состоянии, за счет чего Si-H-связь становится менее прочной и, следовательно, более подверженной гомолизу.



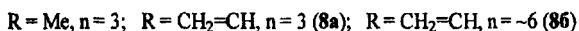
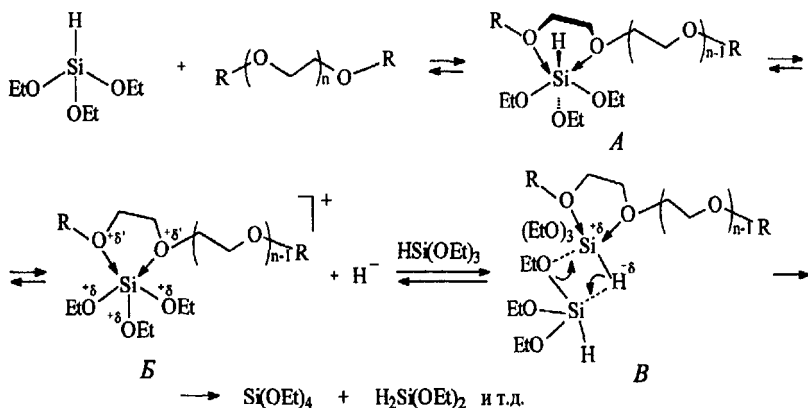
С повышением температуры концентрация комплексов уменьшается, что приводит к наблюдаемому уменьшению количества выделяющегося водорода, т. е. снижению числа актов поликонденсации (частоты сшивки полиметилгидросилоксана).

2.5.2. Катализ диспропорционирования триэтоксисилана виниловыми эфирами олигоэтиленгликолей

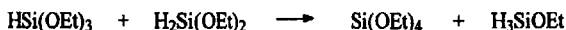
Еще одним примером способности эфиров олигоэтиленгликолей образовывать комплексы с атомом кремния с нестандартными типами координации является обнаруженная нами каталитическая активность этих эфиров в реакции диспропорционирования триэтоксисилана.

Диспропорционирование триэтоксисилана под действием эфиров олигоэтиленгликолей очень медленно протекает уже при комнатной температуре. Так, в присутствии эквимольного количества дивинилового эфира триэтиленгликоля (8а) или дивинилового эфира олигоэтиленгликоля (8б) 50%-ная конверсия триэтоксисилана достигается через 85-90 суток, а при использовании диметилового эфира триэтиленгликоля - примерно через 110 суток. При уменьшении концентрации эфира вдвое конверсия триэтоксисилана за то же время составляет 30-40%, а при двукратном избытке диметилового или дивинилового эфиров триэтиленгликоля (8а) конверсия возрастает до 70-75%. При нагревании до 97-100 °С в течение 11 ч эквимольных смесей триэтоксисилана с дивиниловыми эфирами этиленгликолей (8а), (8б) или диметиловым эфиром триэтиленгликоля конверсия триэтоксисилана в тетраэтоксисилан составила 43, 60 и 50%, соответственно. Повышение мольной доли диметилового эфира триэтиленгликоля до 1,8 (на 1 моль триэтоксисилана) приводит к увеличению конверсии до 75%.

По-видимому, первым этапом реакции, как и в случае гомодегидроконденсации полиметилгидридосилоксана под действием эфиров олигоэтиленгликолей, является образование интермолекулярного комплекса А, в котором атом кремния находится в гексакоординированном состоянии, за счет чего Si-H-связь становится менее прочной и, следовательно, более подверженной диссоциации. В силу возможности распределения положительного заряда на пять атомов кислорода вероятной является диссоциация с образованием силикониевого катиона В и соответственно гидрид-иона. Далее в процессе диспропорционирования могут принимать участие оба иона: гидрид-ион способен заместить этокси группу в следующей молекуле триэтоксисилана, а силикониевый катион В должен ее акцептировать с образованием тетраэтоксисилана. Эти процессы скорее всего проходят согласованно как бимолекулярная реакция через переходное состояние типа В.



Образующийся таким путем диэтоксисилан участвует далее в аналогичном обмене с триэтоксисиланом, давая этоксисилан, последний подобным образом превращается наконец в силан.



Для сравнения диспропорционирование триэтоксисилана было проведено в присутствии CsF, проявляющего, как известно, сильные комплексообразующие свойства по отношению к атому кремния. При перемешивании суспензии 2 мас% CsF в триэтоксисилане при комнатной температуре полная конверсия триэтоксисилана в тетраэтоксисилан происходит за 24 ч. Если реакционную смесь нагреть до 63–65 °С при перемешивании, то время реакции сокращается до 9 ч, но выделение силана при этом сопровождается взрывами даже при небольших количествах триэтоксисилана (1 ммоль) и в атмосфере аргона.

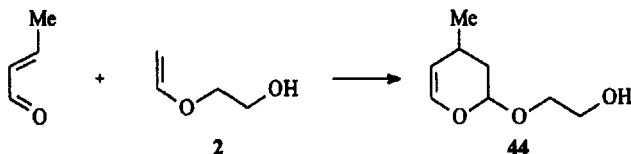
Таким образом, эфиры олигоэтиленгликолей являются более слабыми катализаторами диспропорционирования триэтоксисилана, чем CsF, что отражает их меньшую активность как лигандов в формировании комплексов гиперкоординированного кремния.

2.6. Виниловые эфиры диолов и их сернистые аналоги в диеновой конденсации с α,β -ненасыщенными альдегидами

Диеновая конденсация алкилвиниловых эфиров с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями является одной из самых изучаемых реакций в химии виниловых эфиров и одним из лучших методов синтеза дигидропирановых циклов - структурных элементов природных Сахаров. Однако для виниловых эфиров диолов до наших работ исследования в этом направлении ограничивались их реакциями с акролеином; виниловые эфиры тиоаналогов диолов в качестве диенофилов не изучались. Между тем, присутствие дополнительной функциональной группы существенно расширяет синтетический потенциал получаемых дигидропиранов и их значимость как исходных веществ для направленного синтеза природных соединений.

2.6.1. Диеновая конденсация виниловых эфиров диолов с кротоновым альдегидом

Моновилиновый эфир этандиола (2) реагирует при нагревании с кротоновым альдегидом (эквимольная смесь реагентов, ампула, 110–130 °С, 21 ч), образуя 2-(2-гидроксиэтокси)-4-метил-3,4-дигидропиран (44) с выходом 32%.



Процесс осложняется изомеризацией моновилинового эфира 2 в метил-1,3-диоксолан 4, а также образованием олигомерных (в том числе димерного) ацеталей эфира 2 и дигидропирана 44. Аналогичные процессы имеют место при использовании других

моновиниловых эфиров. В случае дивиниловых эфиров на первый план выступает винильная полимеризация.

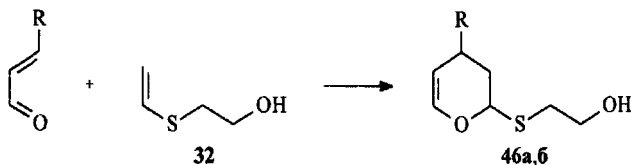
Образование побочных продуктов вызывается в основном следами органических кислот, присутствующих в кротоновом альдегиде в качестве стабилизирующих добавок и образующихся при его хранении. Эффективное их удаление достигается промывкой нейтрализующими растворами (Na_2CO_3 и т. п.), что позволяет добиться более стабильных результатов диеновой конденсации, а при использовании трехкратного избытка моновинилового эфира 2 повысить выход аддукта **44** до 45%.

Методом ^1H ЯМР спектроскопии показано, что дигидропиран **44** находится в конформации «полукресло» с экваториальным расположением металлической группы и в основном экваториальным расположением заместителя при втором атоме углерода дигидропиранового цикла (нарушение аномерного эффекта), т. е. представлен в основном *транс*- (экваториально-экваториальным) изомером (80%).

При замене гидроксильной функции в моновиниловом эфире этандиола на галоген побочные реакции ацеталеобразования исключаются. Это позволяет проводить диеновую конденсацию винил-2-хлорэтилового эфира с акролеином и кротоновым альдегидом при 155-160 °С (эквимолярная смесь реагентов, 10 ч). Выход 2-(2-хлорэтокси)-3,4-дигидропирана (**45a**) и 2-(2-хлорэтокси)-4-метил-3,4-дигидропирана (**45b**) составил 67 и 40%, соответственно.

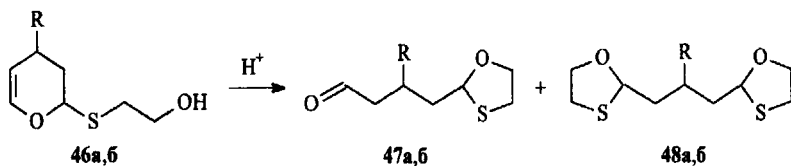
2.6.2. Диеновая конденсация 2-винилтиоэтанолa с α,β -ненасыщенными альдегидами

Диеновая конденсация 2-винилтиоэтанолa (**32**) с акролеином уже при 90 °С (эквимолярная смесь реагентов, ампула, 8 ч) приводит к образованию аддукта **46a** с выходом 78%. Близкой к оптимальной является температура 100-110 °С (8 ч, выход **46a** 88-90%); дальнейшее повышение температуры усиливает смолообразование, и выход дигидропирана **46a** снижается. Вследствие меньшей реакционной способности кротонного альдегида выход аддукта **46b** составил 20% (100 °С, 11 ч).

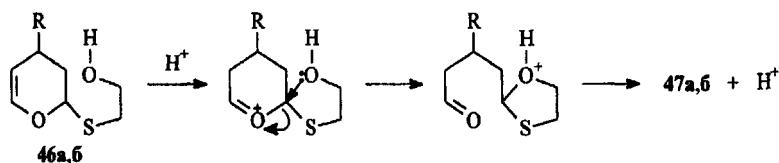


$\text{R} = \text{H}$ (**a**), CH_3 (**b**)

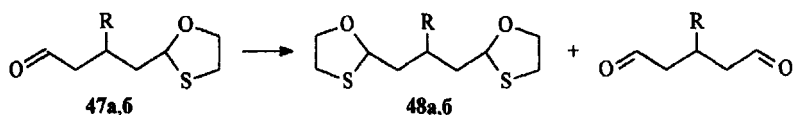
Если в реакционной среде присутствуют хотя бы следы кислот (окисление альдегидов, окисление винилсульфида **32** и т. п.), при температуре 120 °С и выше наряду с осмолением идет перегруппировка с раскрытием дигидропиранового цикла и образованием циклических моно- (**47a,b**) и бис- (**48a,b**) тиоацеталей глутарового альдегида (1,3-оксатиоланов).



Вероятный механизм перегруппировки - внутримолекулярная кислотно-каталитическая переацетализация.



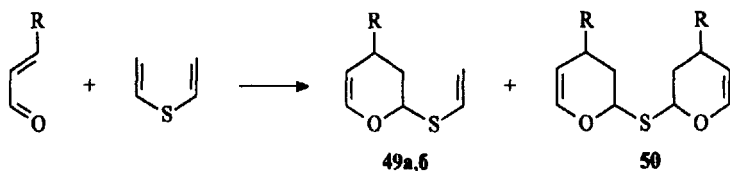
Бис-оксатиоланы 48a,b образуются в результате диспропорционирования соединений 47a,b; об этом свидетельствует повышение их выхода с ростом температуры и соответствующее снижение выхода тиацеталей 47a,b.



Из анализа спектров ^1H ЯМР следует, что 2-гидроксиэтилтиогруппа в дигидропиране 46a занимает аксиальное положение (аномерный эффект). Введение в четвертое положение цикла металльной группы приводит, как и в случае 2-(2-гидроксиэтокси)-4-метил-3,4-дигидропирана (44), к нарушению аномерного эффекта и образованию двух конформеров, причем предпочтительной (-90%) является уже конформация с экваториальным расположением 2-гидроксиэтилтиогруппы.

2.6.3. Диеновая конденсация дивинилсульфида с α,β -ненасыщенными альдегидами

Диеновая конденсация дивинилсульфида с акролеином (110-130 °C) приводит к смеси моно- (49a) и бис-аддуктов (50).



R=H (49a, 50), CH₃ (49b)

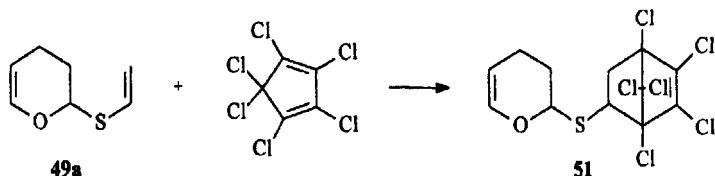
Вследствие более высокой скорости образования бис-аддукта даже при двукратном избытке дивинилсульфида выход 2-винилтио-3,4-дигидропирана (49a) не превышает 43-45% (120 °C, 14 ч), тогда как при двукратном избытке акролеина выход бис(3,4-дигидропиран-2-ил)сульфида (50) в аналогичных условиях приближается к 60%. Это объясняется повышением электронной плотности двойной связи винилтиогруппы в дигидропиране 49a по сравнению с дивинилсульфидом, где *p*-электроны атома серы вступают в сопряжение сразу с двумя кратными связями. С повышением электронной плотности двойной связи увеличивается реакционная способность диенофила при взаимодействии с электронодефицитными диенами (акролеином и кротоновым альдегидом).

Вследствие пониженной реакционной способности кротонового альдегида температуру реакции, несмотря на осмоление, необходимо повышать до 160-170 °C, но

и в этих условиях выход моноаддукта **49б** не превышает 20%, а бис-аддукт получить не удалось.

Диеновая конденсация дивинилсульфида с α,β -ненасыщенными альдегидами катализируется кислотами Льюиса, такими как FeCl_3 , ZnCl_2 и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В присутствии 0.1-10% этих катализаторов при комнатной температуре начинается экзотермическая реакция, приводящая к образованию дигидропиранов **49а,б**, **50** с теми же максимальными выходами и соотношениями моно- и бис-аддуктов, что и в случае некатализируемого синтеза. Как и следовало ожидать, хлористый алюминий, эфират трехфтористого бора, четыреххлористое олово (безводное) и титан вызывают сильную полимеризацию исходных реагентов, поэтому в данном случае непригодны в качестве катализаторов диеновой конденсации.

Аддукты **49а,б**, содержащие винилтиоигруппу, способны вступать в диеновую конденсацию с другими 1,3-диенами. Например, реакция **49а** с гексахлорциклопентадиеном (эквимольная смесь реагентов, 115 °С, 7 ч) приводит к аддукту **51** с выходом 66%.

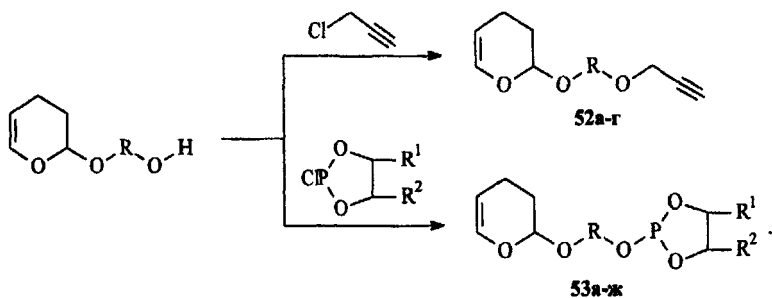


Анализ спектров ^1H ЯМР показал, что для синтезированных соединений **49-51** преимущественной является конформация с аксиальным расположением тиоигруппы по отношению к дигидропирановому циклу (аномерный эффект). Так, бис(3,4-дигидропиран-2-ил)сульфид (**50**) на 75% представлен конформером с аксиальным расположением сульфидной серы по отношению к обоим дигидропирановым циклам. Нарушение аномерного эффекта проявляется в экваториальном расположении тиоигруппы только по отношению к одному из дигидропирановых колец. В связи с наличием асимметрических атомов углерода это приводит к появлению диастереомеров, которые были выделены и охарактеризованы.

2.6.4. Химические свойства 2-(гидроксиалкокси)-3,4-дигидропиранов

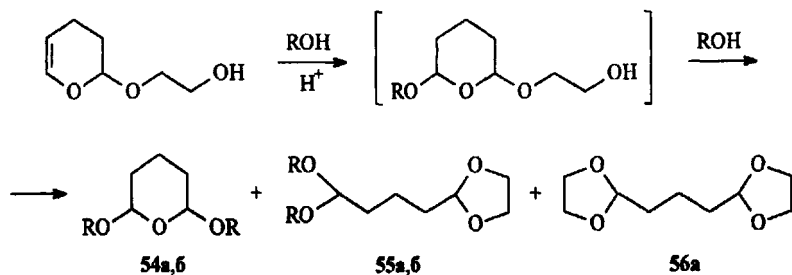
Являясь структурными аналогами D-гликалей, производные 3,4-дигидропирана широко используются для получения природных и синтетических биологически активных соединений. Наличие дополнительных функциональных групп в синтезированных нами производных дигидропирана открывает новые возможности для разнообразных превращений этих соединений, что иллюстрируется на примере некоторых характерных реакций.

Пропаргильовые эфиры **52а-г** образуются с выходом 70-90% при обработке натриевых производных 2-(гидроксиалкокси)-3,4-дигидропиранов пропаргилхлоридом в среде диэтилового эфира при 20-35 °С. С хлорангидами гликольфосфористых кислот (0-5 °С, 1-2 ч, в присутствии избытка пиридина по отношению к хлорангидриду) 2-(гидроксиалкокси)-3,4-дигидропираны дают соответствующие 1,3,2-диоксафосфоланы **53а-ж** с выходами 40-80%.



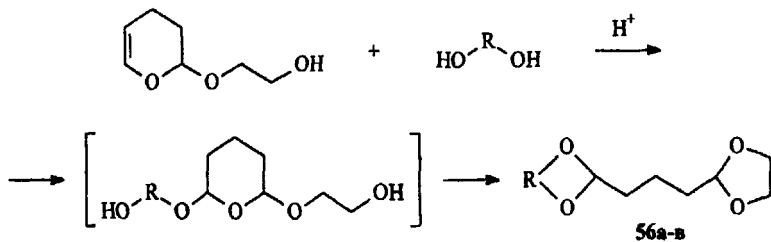
$R = (CH_2)_2$ (**52a**); $(CH_2)_3$ (**52б**); $(CH_2)_4$ (**52в**); $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (**52г**).
 $R = (CH_2)_2$, $R^1 = R^2 = H$ (**53a**); $R = (CH_2)_2$, $R^1 = R^2 = Me$ (**53б**); $R = (CH_2)_3$, $R^1 = R^2 = H$ (**53в**); $R = (CH_2)_3$, $R^1 = R^2 = Me$ (**53г**); $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R^1 = R^2 = H$ (**53д**);
 $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R^1 = R^2 = Me$ (**53е**); $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R^1 = H$, $R^2 = Me$ (**53ж**).

Реакции электрофильного присоединения спиртов к кратной связи 2-(гидроксиалкокси)-3,4-дигидропиранов (7-20 °С, 6-10 ч) сопровождаются процессами образования полиацеталей исходного дигидропирана, а также раскрытием дигидропиранового цикла, в результате чего основными продуктами являются несимметричные ацетали глутарового альдегида **55a,б** (выход 35-38%).



54, 55: $R = Et$ (**а**), Bu (**б**)

При использовании гликолей бициклические ацетали глутарового альдегида являются единственными продуктами реакции (выход 57-84%).

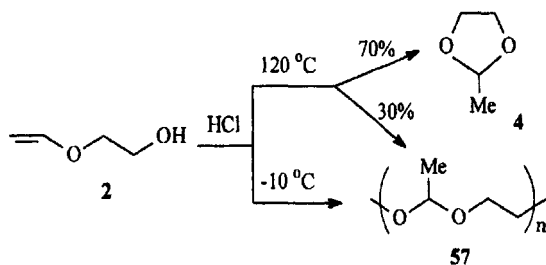


$R = (CH_2)_2$ (**а**), CH_2CHCH_3 (**б**), $(CH_2)_3$ (**в**), $(CHCH_3)_2$ (**г**).

2.7. Полимеризация виниловых эфиров диолов и их серосодержащих аналогов

2.7.1. Полиацетали на основе моновиниловых эфиров диолов

Общепринято, что в присутствии минеральных кислот моновиниловые эфиры длинноцепочечных диолов дают олигоацетали, а моновиниловые эфиры 1,2- и 1,3-диолов изомеризуются только в соответствующие циклические ацетали. Вопреки этим представлениям мы обнаружили, что моновиниловый эфир этандиола под действием кислот способен превращаться не только в 2-метил-1,3-диоксолан, но и в олигомерные ацетали 57. Направление реакции зависит главным образом от температуры: при низких температурах идет межмолекулярное полиприсоединение с образованием олигоацеталей, с повышением температуры растет количество циклического ацетала. Так, при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии соляной кислоты моновиниловые эфиры этан- и пропандиолов дают только олигомеры, при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 5 ч получено около 30% олигомера и 70% циклического ацетала.



Аналогично, при действии на моновиниловый эфир этандиола муравьиной кислоты с ростом температуры растет количество 2-метил-1,3-диоксолана по отношению к олигомеру 57, однако оба типа превращений в данном случае происходят только при нагревании.

Причиной температурной зависимости направления реакции является невысокая термостойкость образующихся олигомеров, которые при нагревании в присутствии кислот распадаются с образованием соответствующих циклических ацеталей, т.е. идет процесс деполимеризации.

На примере олигоацеталей на основе моновинилового эфира диэтиленгликоля установлено, что добавка в качестве стабилизатора аммиака, этаноламина, буры, CaO или KOH существенно ослабляет их разложение. Эти же добавки препятствуют гидролизу олигоацеталей.

Таким образом, разработан метод стабилизации полиацеталей и показано, что основными продуктами их термодеструкции являются соответствующие циклические ацетали.

2.7.2. Радикальная сополимеризация 2-винилтиоэтанола с акриловыми и аллиловыми мономерами*

2-Винилтиоэтанол полимеризуется в присутствии радикальных инициаторов с низкими скоростями и не вступает в радикальную сополимеризацию с SO_2 . Однако в присутствии ДАК 2-винилтиоэтанол легко вступает в реакции радикальной сополимеризации с винильными мономерами, содержащими электрооакцепторные группы, такими как акриламид, акрилонитрил и метилметакрилат, а также *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорид, с образованием сополимеров со статистическим распределением звеньев в макромолекуле.

Во всех исследованных системах более активным являлся акриловый или аллиловый сомономер ($r_2 > r_1$), причем реакционная способность акриловых мономеров по отношению к радикалу 2-винилтиоэтанола изменяется в ряду: метилметакрилат < акрилонитрил < акриламид.

Значения произведений констант сополимеризации, которые значительно меньше единицы, и отсутствие в ^{13}C ЯМР спектрах сигналов, соответствующих гомополимерам исходных мономеров, свидетельствуют о высокой склонности сомономерных звеньев к чередованию. По сравнению с этим, спектральные параметры сополимеров *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида с моновиниловым эфиром этандиола указывают на присутствие блочных фрагментов гомополимеров *N,N*-диметил- Δ -диаллиламмоний хлорида в полимерной цепи.

Значения эффективных констант сополимеризации также свидетельствуют о том, что при взаимодействии с *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлоридом реакционная способность 2-винилтиоэтанола выше, чем моновинилового эфира этандиола. Это, вероятно, связано с меньшей склонностью атома серы вступать в сопряжение с двойной связью.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров возрастают с увеличением содержания звеньев акрилового или аллилового сомономера в полимерной цепи.

По сравнению с гомополимерами акриловых мономеров полученные сополимеры имеют более низкую температуру стеклования (20–60 °С), температура начала интенсивного разложения сополимеров 2-винилтиоэтанола с акриловыми мономерами лежит в области 250–265 °С, с *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлоридом - в области 210 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали, что 2-винилтиоэтанол проявляет высокую реакционную способность в реакциях радикальной сополимеризации. Имея в своем составе электронодонорный заместитель, связанный непосредственно с винильной группой, он образует с акриловыми и аллиловыми мономерами сополимеры с высокой тенденцией сомономерных звеньев к чередованию.

*Совместно с Монаковым Ю. Б., Воробьевой А. И., Ониной С. А. (Институт органической химии Уфимского научного центра РАН)

3. Перспективы практического использования результатов работы

3.1. Использование результатов работы при разработке и совершенствовании технологии получения виниловых эфиров диолов и гидроксипропиламинов

Виниловые эфиры диолов и гидроксипропиламинов зарекомендовали себя как ценные бифункциональные мономеры и полупродукты для синтеза нового поколения эпоксидных смол и их отвердителей, фторореагентов, пестицидов, лекарственных и косметических препаратов, ионообменных смол, водорастворимых и комплексообразующих полимеров и т. д.

В результате проведенных исследований разработан новый способ получения полных виниловых эфиров диолов, олигоэтиленгликолей, бис- и трис(2-гидроксиэтил)аминов, а также винилметиловых эфиров олигоэтиленгликолей винилированием соответствующего одно- или многоатомного спирта с использованием доступной сверхосновной каталитической системы КОН-ДМСО при атмосферном давлении ацетилена и температуре 80-120 °С. Разработанный способ может служить основой при создании новой универсальной технологии промышленного производства указанных виниловых эфиров. При этом технология становится невзрывоопасной и отпадает необходимость в специальной аппаратуре. Способ выгодно отличается от действовавшего на Карагандинском ПО "Карбид" опытно-промышленного производства моно- и дивиниловых эфиров этилен- и диэтиленгликолей высокой селективностью получения и высоким выходом продуктов исчерпывающего винилирования.

Разработан очень простой и удобный для технологического оформления метод винилирования 2-гидроксиэтиламина в проточной системе в присутствии NaOH. Замена катализатора - гидроксида калия на гидроксид натрия и отгонка образующегося винилового эфира из зоны реакции сводит к минимуму побочные процессы разложения продукта, снимая или упрощая тем самым многие из проблем промышленного производства, такие как утилизация отходов производства, уменьшение загазованности производственных помещений аммиаком, выделение винилового эфира гидроксипропиламина из сложной смеси продуктов реакции, в особенности из азеотропной смеси с водой, образующейся в качестве побочного продукта традиционного производства.

Установлено, что причиной наблюдавшихся при опытно-промышленном производстве виниловых эфиров диолов и гидроксипропиламинов быстрой дезактивации щелочного катализатора винилирования, загрязненности циркулирующего ацетилена водородом и взрывов в аппаратуре винилирования и дистилляции является способность гидроксидов щелочных металлов взаимодействовать с исходным спиртом и образующимися виниловыми эфирами, вызывая их разложение. Полученные данные позволяют скорректировать технологию получения и выделения виниловых эфиров.

При изучении свойств простых виниловых эфиров обнаружена их способность взаимодействовать с кислородом воздуха, что имеет большое практическое значение при организации промышленного производства виниловых эфиров диолов, их хранении и транспортировке.

3.2. Перспективы практического применения синтезированных соединений

На основании первичной оценки токсичности, проведенной в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (1980-1985 гг.), все исследованные функциональнозамещенные виниловые эфиры и дигидропираны отнесены к

малотоксичным и практически нетоксичным соединениям.

В результате испытаний во ВНИИ химических средств защиты растений (г. Москва, 1984 г.) на гербицидную и рострегулирующую активность ряда производных 3,4-дигидропирана и ацеталей глутарового альдегида обнаружено, что 2-(2-гидроксиэтокси)-4-метил-3,4-дигидропиран (44), 1,1-дибутокси-4-(1,3-диоксолан-2-ил)бутан (55б) и 1-(4,5-диметил-1,3-диоксолан-2-ил)-3-(1,3-диоксолан-2-ил)пропан (56г) обладают повышенной активностью в качестве стимуляторов роста культуры клеток высших растений.

В ходе изыскания стимуляторов роста для пробуждения спящих почек хвойных пород в Сибирском институте физиологии и биохимии растений СО РАН (1982 г.) была выявлена высокая активность в этом отношении 2-(гидроксиэтоксидокси)-3,4-дигидропирана. Стимуляция развития спящих почек может оказаться эффективным путем восстановления древостоя после повреждения хвоегрызущими насекомыми.

Олигомеры 2-винилоксиэтиламина, полученные радикальной полимеризацией в блоке при нагревании в присутствии ДАК или элементарной серы, были испытаны нами (Иркутский институт химии, 1991 г.) как отвердители эпоксидных смол. По свойствам полученные олигомеры близки к цианэтилированным полиаминам, которые обладают сравнительно низкой летучестью, сильной разбавляющей способностью и умеренной активностью. У них отсутствует запах. При комнатной температуре жизнеспособность отверждаемых композиций на основе диановых смол и олигомеров 2-винилоксиэтиламина 5-8 ч, что удобно в эксплуатации.

В результате исследований, проведенных в институте химии и химико-металлургических процессов СО РАН (г. Красноярск, 1997 г.) было установлено что степень извлечения меди в концентрат можно существенно повысить (на 4.2-6.8%), применив в качестве собирателя при флотации сульфидных медно-никелевых руд сочетание бутилового аэрофлота и *N*-(2-винилоксиэтил)мочевины (36а). Одновременно достигнуто сокращение основного реагента-собирателя - бутилового аэрофлота в два раза, что обеспечивает данному способу высокую экономическую эффективность.

ВЫВОДЫ

1. Систематически развиты общие и препаративно эффективные методологии синтеза виниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов на основе ацетиленов с использованием сверхосновных каталитических систем типа гидроксид щелочного металла - ДМСО или водный раствор гидроксида щелочного металла - органическая фаза - катализатор межфазного переноса. В результате предложены новые эффективные технологии синтеза полных виниловых эфиров алкандиолов, олигоэтиленгликолей, метиловых эфиров олигоэтиленгликолей, гидроксидэтиламина и бис(гидроксиэтил)сульфида.
2. На примере винилирования алкандиолов разработаны новые сверхосновные каталитические системы CsF-МОН-ДМСО (М - Na, Li), превосходящие по эффективности систему КОН-ДМСО.
3. Выявлено как активирующее (олигоэтиленгликоли), так и тормозящее (гидроксиэтиламина) влияние комплексообразования катиона щелочного металла со структурным элементом, имеющим β -расположение гетероатомов (O, N), на процесс винилирования указанных лигандов.
4. Впервые обнаружено каталитическое влияние гидроксидов щелочных металлов на процесс внутримолекулярной ацетилизации моновиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов с образованием 2-метил-1,3-диоксацикланов.

5. Установлено, что моновиниловые эфиры диолов и 2-винилоксиэтиламин в присутствии гидроксидов щелочных металлов при нагревании претерпевают превращения с отщеплением винилового спирта, образованием карбонатов и карбоксилатов щелочных металлов и водорода, а в случае винилоксиэтиамина также и аммиака.
6. На примере 1,2-дивинилоксиэтана найдена новая препаративно значимая реакция: элиминирование винилового спирта от дивиниловых эфиров диолов под действием сверхоснований (KOH-DMCO), приводящее к винилоксиалкенам.
7. Впервые обнаружено и изучено некаталитическое окисление виниловых эфиров спиртов и диолов неактивированным молекулярным кислородом, приводящее к формиатам и ацетатам спиртов, диолов и моновиниловых эфиров диолов, формальдегиду и окисленным олигомерным продуктам.
8. Систематическое исследование реакционной способности моно- и дивиниловых эфиров диолов, их серо- и азотсодержащих аналогов привело к разработке на их основе удобных методов синтеза новых семейств функциональнозамещенных виниловых эфиров и 3,4-дигидропиранов. В результате получены виниловые эфиры, содержащие аллильные, пропаргильные, метакрилатные, карбамидные, ацетальные, ацилальные, аллил- и пропаргилламинные фрагменты, а также винилтио-, гидроксилалкокси- и -алкилтиопроизводные 3,4-дигидропирана.
9. Показано, что реакции электрофильного присоединения спиртов и гликолей к кратной связи 2-(гидроксиалкокси)-3,4-дигидропиранов сопровождаются перегруппировкой дигидропиранового цикла с образованием ацеталей глутарового альдегида. Получены неизвестные ранее диоксафосфолановые и пропаргильные производные 3,4-дигидропирана.
10. В процессе детального исследования гидросилилирования виниловых эфиров диолов полиметилгидридосилоксанами выявлено, что платинохлористоводородная кислота является катализатором не только реакции гидросилилирования, но и дегидроконденсации исходных силоксанов с образованием сшитых полимеров.
11. Впервые обнаружено каталитическое действие виниловых эфиров олигоэтиленгликолей и их аналогов на реакции дегидроконденсации полиметилгидридосилоксанов и диспропорционирования триэтоксисилана, что объяснено образованием интермолекулярных гексакоординированных комплексов с участием атомов кремния и кислорода этиленгликолевого звена.
12. Впервые обнаружена температурная зависимость направления кислотнокатализируемой ацетализации моновиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов: при отрицательных температурах реакция протекает межмолекулярно с образованием олигомерных ацеталей, с повышением температуры основным направлением реакции становится образование циклических ацеталей. Разработаны эффективные стабилизаторы гидролиза и термодеструкции полиацеталей на основе виниловых эфиров диолов.
13. В ходе исследований биологических свойств синтезированных соединений выявлено, что 2-(2-гидроксиэтокси)-4-метил-3,4-дигидропиран, 1,1-дибутоксид-4-(1,3-диоксолан-2-ил)бутан и 1-(4,5-диметил-1,3-диоксолан-2-ил)-3-(1,3-диоксолан-2-ил)пропан обладают повышенной активностью в качестве стимуляторов роста культуры клеток высших растений, а 2-(гидроксиэтокси-

этокси)-3,4-дигидропиран является эффективным стимулятором пробуждения спящих почек сосны и кедр.

Среди синтезированных соединений найдены эффективный флотореагент для флотации медно-никелевых руд и отвердитель эпоксидных смол.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Лавров В. И., Атавин А. С., Станкевич В. К., Скоробогатова В. И., Паршина Л. Н. Производные дигидропирана. III. 2-(Пропинилоксиалкокси)-3,4-дигидропираны и их химические превращения // ЖОрХ. - 1975. - Т. 11, вып. 9. - С. 1958-1962.
2. Паршина Л. Н., Лавров В. И., Трофимов Б. А., Воронков М. Г. Диеновая конденсация дивинилсульфида с α,β -непредельными альдегидами (синтез сульфидов дигидропиранового ряда) // ХГС. - 1976. - № 10. - С. 1423.
3. Лавров В. И., Атавин А. С., Станкевич В. К., Калихман И. Д., Паршина Л. Н., Трофимов Б. А. Производные дигидропирана. V. Реакции 2-(оксиалкокси)-3,4-дигидропиранов // ЖОрХ. - 1977. - Т. 13, вып. 4. - С. 857-862.
4. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Станкевич В. К. Изучение гидролитической и термической стабильности олигоацетала диэтиленгликоля // ЖПХ. - 1980. - Т. 53, вып. 4. - С. 883-888.
5. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н. Производные дигидропирана. VI. Реакция функциональных производных 3,4-дигидропирана со спиртами // ЖОрХ. - 1981. - Т. 17, вып. 8. - С. 1716-1720.
6. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Григоренко В. И., Максимов С. М., Ахмеджанова З. А., Станкевич В. К. Алкилирование виниловых моноэфиров диолов в условиях межфазного катализа // ЖПХ. - 1981. - Т. 54, вып. 8. - С. 1913-1914.
7. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Алканкин В. Н., Станкевич В. К., Григоренко В. И. Синтез виниловых эфиров и сульфидов с метакрилатными группировками // ЖОрХ. - 1982. - Т. 18, вып. 3. - С. 528-531.
8. Лавров В. И., Трофимов Б. А., Ахмеджанова З. А., Паршина Л. Н. Синтез винилаллиловых диэфиров диолов из винилоксиалканолов и аллилбромид в двухфазной системе // ЖОрХ. - 1982. - Т. 18, вып. 8. - С. 1610-1612.
9. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Ахмеджанова З. А. Некаталитическое жидкофазное окисление алкилвиниловых эфиров молекулярным кислородом // ЖОрХ. - 1982. - Т. 18, вып. 9. - С. 1994-1995.
10. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Лавров В. И., Опарина Л. А. Щелочной катализ ацетализации моновинилового эфира этиленгликоля // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - № 7. - С. 1670-1671.
11. Воронков М. Г., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Лавров В. И., Трофимов Б. А. 1,1,3,3-Тетраметил-1,3-бис(винилоксиметил)дисилоксан // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - № 8. - С. 1899-1900.
12. Воронков М. Г., Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Лавров В. И., Трофимов Б. А. Винилирование тетраметил-1,3-бис(3'-гидроксипропил)дисилоксана // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985. - № 2. - С. 459-461.

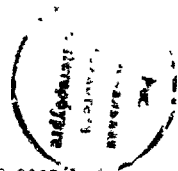
13. Трофимов Б. А., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Лавров В. И., Григоренко В. И., Жумабеков М. К. Пиролитические превращения виниловых моноэфиров диолов в присутствии щелочей // ЖОрХ. - 1986. - Т. 22, вып. 8. - С. 1583-1587.
14. Parshina L. N., Lavrov V. I., Kalabin G. A., Trofimov B. A. The Diels-Alder reaction of divinyl sulfide with α,β -unsaturated aldehydes // Sulfur Lett. - 1987. - Vol. 6, no. 2. - P. 51-58.
15. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Станкевич В. К., Трофимов Б. А. Синтез винилпропаргиловых диэфиров диолов в условиях межфазного катализа // ЖОрХ. - 1987. - Т. 23, вып. 2. - С. 282-284.
16. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Недоля Н. А., Лавров В. И. Бис-ацетали ароматических диолов с терминальными ацетиленовыми группами // ЖПХ. - 1987. - Т. 60, вып. 1. - С. 238-240.
17. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Вине В. В., Лапканова Л. А. Превращение 2-винилоксиэтиламина в 2-винилоксиэтилэтиленамин в присутствии КОН // ЖОрХ. - 1988. - Т. 24, вып. 9. - С. 2001-2002.
18. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Лапканова Л. А., Трофимов Б. А. Удобный синтез дивинилового эфира тетраэтиленгликоля // ЖОрХ. - 1988. - Т. 24, вып. 10. - С. 2101-2104.
19. Трофимов Б. А., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Вине В. В., Лавров В. И. Образование винилоксиэтена из 1,2-дивинилоксиэтана в системе КОН - ДМСО // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1989. - № 12. - С. 2873-2874.
20. Паршина Л. Н., Лавров В. И., Трофимов Б. А. Окислительные превращения виниловых эфиров диолов // ЖПХ. - 1989. - Т. 62, вып. 1. - С. 123-126.
21. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Лапканова Л. А. Синтез ди(2-винилоксиэтил)сульфида в условиях межфазного катализа // ЖПХ. - 1989. - Т. 62, вып. 5. - С. 1190-1191.
22. Паршина Л. Н., Лавров В. И., Опарина Л. А., Вине В. В., Трофимов Б. А. Превращения 2-винилоксиэтиламина в присутствии щелочей // ЖПХ. - 1989. - Т. 62, вып. 12. - С. 2797-2802.
23. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Недоля Н. А., Папшева Н. П., Станкевич В. К., Кухарев Б. Ф. М-(2-Винилоксиэтил)- и N,N-бис(2-винилоксиэтил)мочевины и тиомочевины на основе 2-винилоксиэтиламина // ЖОрХ. - 1990. - Т. 26, вып. 2. - С. 259-262.
24. Лавров В. И., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Вине В. В., Трофимов Б. А. Особенности винилирования 2-гидроксиэтиламина // ЖПХ. - 1990. - Т. 63, вып. 4. - С. 835-839.
25. Трофимов Б. А., Кудрякова Р. Н., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Вине В. В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН - ДМСО // ЖПХ. - 1991. - Т. 64, вып. 4. - С. 873-877.
26. Минакова Т. Т., Вине В. В., Леванова Е. П., Паршина Л. Н., Трофимов Б. А. Олигомеры 2-винилоксиэтиламина как отвердители эпоксидных смол // ЖПХ. - 1991. - Т. 64, вып. 5. - С. 1098-1102.
27. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Лавров В. И., Собенина Л. Н., Михалева А. И., Шевченко С. Г., Коростова С. Е., Вине В. В., Фельдман В. Д., Шишов Н. И., Солодовников Ю. А. Аллилирование и пропаргилирование 2-винилоксиэтиламина // ЖПХ. - 1992. - Т. 65, вып. 2. - С. 401-405.
28. Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Хилько М. Я., Чернышева Н. А., Трофимов Б. А. Нуклеофильное присоединение к ацетилену в сверхосновных каталитических

- системах. П. Исчерпывающее винилирование бис(2-гидроксиэтил)амин в системе КОН - ДМСО // ЖОрХ. - 1994. - Т. 30, вып. 5. - С. 660-663.
29. Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Хилько М. Я., Трофимов Б. А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. III. Особенности винилирования трис(2-гидроксиэтил)амин в системе КОН - ДМСО // ЖОрХ. - 1994. - Т. 30, вып. 5. - С. 664-668.
 30. Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Иванова Н. И., Опарина Л. А., Козырева О. Б., Недоля Н. А., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Новые полифункциональные виниловые эфиры и сульфиды // ЖОрХ. - 1997. - Т. 33, вып. 4. - С. 506-510.
 31. Паршина Л. Н., Соколянская Л. В., Носырева В. В., Скоттхейм Т., Зефилов Н. С., Трофимов Б. А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. IX. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометиловых эфиров // ЖОрХ. - 1999. - Т. 35, вып. 2. - С. 221-225.
 32. Трофимов Б. А., Скоттхейм Т. А., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Опарина Л. А., Ковалев И. П., Гаврилов А. Б. Полиэтиленоксид-полисилоксановые разветвленные сополимеры и сетки. Сообщение I. Гидросилилирование виниловых эфиров олигоэтиленгликолей полигидридсилоксанами // Изв. АН. Сер. хим. - 1999. - № 3. - С. 467-473.
 33. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Опарина Л. А. Катализ гомодегидроконденсации полиметилгидридсилоксана полиэтиленгликолевыми цепями // ДАН. - 2001. - Т. 377, № 6. - С. 776-777.
 34. Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Горелова О. В., Прайс Т., Хенкельман Й., Трофимов Б. А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. X. Зависимость каталитического эффекта от природы гидроксида щелочного металла при винилировании 1-гептанола // ЖОрХ. — 2001. — Т. 37, вып. 7. - С. 993-998.
 35. Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Горелова О. В., Прайс Т., Хенкельманн Дж., Трофимов Б. А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XI. Превращение гидроксидов щелочных металлов в процессе винилирования гептан-1-ола при повышенном давлении ацетилена // ЖОрХ. - 2001. - Т. 37, вып. 11. - С. 1629-1634.
 36. Parshina L. N., Oparina L. A., Khipko M. Ya., Trofimov B. A. Catalysis of triethoxysilane disproportionation with oligoethylene glycol ethers // J. Organometal. Chem. - 2003. - Vol. 665, no. 1-2. - P. 246-249.
 37. Воробьева А. И., Онина С. А., Муслухов Р. Р., Колесов С. В., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Трофимов Б. А., Монаков Ю. Б. Сополимеризация винил-2-оксизтилсульфида с акриловыми мономерами // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 2003. - Т. 45, № 4. - С. 700-704.
 38. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Опарина Л. А. Новая технология получения простых виниловых эфиров на базе ацетилена // Наука производству. - 2003. - № 6. - С. 2-3.
 39. Трофимов Б. А., Высоцкая О. В., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Гусарова Н. К. Винилоксиалкилметакрилаты - исходные вещества для синтеза функциональных метакрилатов // Наука производству. - 2003. - № 6. - С. 16-17.
 40. Воробьева А. И., Онина С. А., Мусина И. Д., Колесов С. В., Муслухов Р. Р., Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Трофимов Б. А., Монаков Ю. Б. Сополимеризация *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида с винил-2-гидроксиэтилсульфидом и

- моновиниловым эфиром этиленгликоля // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 2004. - Т. 46, № 2. - С. 364-368.
41. Воробьева А. И., Колесов С. В., Онина С. А., Кузнецов С. А., Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Монаков Ю. Б. Активность ненасыщенных сульфидов в радикальной сополимеризации с двуокисью серы // Вестник Башкирского университета. - 2003. - № 3-4. - С. 32-35.
 42. Лавров В. И., Атавин А. С., Станкевич В. К., Паршина Л. Н. Пропиноксизамещенные дигидропираны и их химические превращения // Тезисы докл. V Всесоюзной конф. по химии ацетилена - Тбилиси, 1975. - С. 336.
 43. Паршина Л. Н., Лавров В. И., Атавин А. С., Станкевич В. К., Трофимов Б. А. Реакции 2-(оксикалкокси)-3,4-дигидропиранов // Тезисы докл. Третьей отчетной научно-методической конф. Омского университета. - Омск, 1977. - С. 118-119.
 44. Паршина Л. Н., Атавин А. С., Лавров В. И., Трофимов Б. А. Диеновая конденсация дивинилсульфида с α,β -ненасыщенными альдегидами // Тезисы докл. Третьей отчетной научно-методической конф. Омского университета. - Омск, 1977. - С. 119-120.
 45. Паршина Л. Н., Лавров В. И., Трофимов Б. А. Алкоголиз 2-(оксизокси)-3,4-дигидропирана // Тезисы докл. II Республиканской научно-технической конф. по химии и технологии ацеталей. - Уфа, 1980. - С. 77.
 46. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н. Синтезы функциональнорзамещенных виниловых эфиров на основе виниловых моноэфиров диолов в двухфазной системе // Тезисы докл. IV Всесоюзного симпозиума по органическому синтезу "Новые методические принципы в органическом синтезе". - Москва, 1984. - С. 59-60.
 47. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Вине В. В. Новый способ получения винилового эфира моноэтаноламина // Тезисы докл. Семинара-совещания-3 "Потребители и производители органических реактивов. Ярмарка идей". - Ереван, 1989. - С. 13-14.
 48. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Лавров В. И., Опарина Л. А., Вине В. В., Вялых Е. П., Минакова Т. Т. 2-Винилоксиэтиламин - перспективный мономер, реагент и полупродукт // Тезисы докл. Региональной конф. Сибири и Дальнего Востока "Перспективы развития малотоннажной химии". - Красноярск, 1989. - С. 29-30.
 49. Трофимов Б. А., Кулакова Р. Н., Опарина Л. А., Вине В. В., Паршина Л. Н., Лавров В. И. Новый синтез дивиниловых эфиров 1,2- и 1,3-диолов в сверхкритических средах // Тезисы докл. Семинара-совещания-4 "Потребители и производители органических реактивов. Ярмарка идей". - Ереван, 1990. - С. 29-30.
 50. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Опарина Л. А. Олигоацетали на основе моновиниловых эфиров этилен- и пропиленгликолей // Тезисы докл. IV Всесоюзной конф. по химии и физикохимии олигомеров. - Нальчик, 1990. - С. 221.
 51. Паршина Л. Н., Вине В. В. Синтез олигомеров 2-винилоксиэтиламина в водном растворе // Тезисы докл. IV Всесоюзной конф. "Бодорастворимые полимеры и их применение". - Иркутск, 1991. - С. 84.
 52. Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Хилько М. Я., Чернышева Н. А., Трофимов Б. А. Способ получения полных виниловых эфиров ди- и триэтанолamines // Тезисы докл. VII Международного совещания по хим. реактивам. - Уфа, 1994. - С. 16.
 53. Паршина Л. Н., Трофимов Б. А. Диеновая конденсация 2-винилтиоэтанола с α,β -ненасыщенными альдегидами // Тезисы докл. 19 Всероссийской конф. по химии и технологии органических соединений серы. - Казань, 1995. - Ч. 1. - С. 100.

54. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Опарина Л. А. Гомодегидроконденсация полиметилгидридсилоксанов под действием H_2PtCl_6 в процессе гидросилилирования виниловых эфиров олигоэтиленгликолей // Тезисы докл. Всероссийской конф. "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение". - Москва, 2000. - С. Л36.
55. Трофимов Б. А., Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Хилько М. Я. Катализ гомодегидроконденсации полиметилгидридсилоксана спиртами и эфирами // Тезисы докл. Всероссийского симпозиума "Химия органических соединений кремния и серы" - Иркутск, 2001. - С. 75.
56. Высоцкая О. В., Опарина Л. А., Паршина Л. Н., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Новая группа перспективных мономеров на базе винилоксиалкилметакрилатов // Материалы XV Международной научно-технической конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2002". - Уфа, 2002. - Т. 1. - С. 7-8.
57. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Алеханкин В. Н., Станкевич В. К., Максимов С. М., Григоренко В. И., Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Паршина Л. Н. Способ получения винилоксиалкилметакрилатов // А. с. СССР 771084 (1978). - Б. И. - 1980. - № 38.
58. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Григоренко В. И., Максимов С. М., Паршина Л. Н., Ахмеджанова З. А., Станкевич В. К. Способ получения виниловых эфиров целлозольвов // А. с. СССР 789487 (1978). - Б. И. - 1980. - № 47.
59. Трофимов Б. А., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Станкевич В. К. Способ получения винилпропаргильовых диэфиров диолов // А. с. СССР 811735 (1979). - Б. И. - 1982. - № 24.
60. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Ахмеджанова З. А., Трофимов Б. А. Способ получения винилаллиловых диэфиров диолов // А. с. СССР 906985 (1980). - Б. И. - 1982. - № 7.
61. Лавров В. И., Паршина Л. Н., Опарина Л. А., Брацлавская А. Л., Трофимов Б. А. Способ получения дивинилового эфира тиодигликоля // А. с. СССР 1361140 (1986). - Б. И. - 1987. - № 47.
62. Тимошенко Л. И., Самойлов В. Г., Лавров В. И., Паршина Л. Н., Иванов А. Е., Маркосян С. М., Бобатенко С. К., Желонина Т. Г. Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд // Пат. РФ 2071837 (1997). - Б. И. - 1997. - № 27.

02.00



22.11.2005