

*На правах рукописи*



Коньшин Павел Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА И МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Специальность 02.00.03 – «Органическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа-2006

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

|                        |   |
|------------------------|---|
| Научный руководитель   | доктор химических наук, профессор<br>Зорин Владимир Викторович.   |
| Официальные оппоненты: | доктор химических наук, профессор<br>Пузин Юрий Иванович;<br><br>кандидат химических наук<br>Курочкин Андрей Владиславович. |
| Ведущая организация    | Башкирский государственный<br>университет.  |

Защита состоится 26 декабря 2006 года в 12-00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

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

Автореферат разослан 15 ноября 2006 года.

Ученый секретарь  
совета



Сыркин А. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время для интенсификации и повышения эффективности протекания химических реакций, приводящих к ценным органическим продуктам, используют различные подходы, включая гомо- и гетерогенный, межфазный, мицеллярный катализ, инициаторы, ультрафиолетовое излучение, высокое давление и многие другие физические воздействия.

В последние годы достигнуты большие успехи в создании разных конструкций эффективных генераторов ультразвука (УЗ) и микроволнового излучения (МВИ), в связи с чем наблюдается повышенный интерес к использованию ультразвука и микроволнового излучения для интенсификации различных химических реакций.

Ультразвук и микроволновое излучение оказывают значительное воздействие на скорость и направление протекания реакций. Многие реакции, осуществляемые с применением ультразвука и микроволнового излучения, не протекают в их отсутствие или не могут быть использованы в препаративных целях. В ряде случаев применение ультразвука и микроволнового излучения позволяет повысить селективность протекания химических процессов.

В связи с этим проведение исследований, направленных на изучение возможности широкого использования микроволнового излучения и ультразвука для интенсификации реакций, лежащих в основе синтеза ценных органических соединений, является актуальной задачей.

**Цель работы:** Исследование влияния ультразвука и микроволнового излучения на скорость и селективность протекания некоторых реакций, лежащих в основе синтеза практически ценных соединений, с целью их интенсификации и повышения эффективности.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- исследование влияния микроволнового излучения и ультразвука на реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте;
- исследование влияния ультразвукового воздействия на электрофильное оксиметилирование  $\alpha$ -олефинов;
- исследование влияния акустического воздействия на протекание реакций восстановления ароматических нитросоединений;
- исследование влияния микроволнового нагрева на реакции гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида и радикальной изомеризации циклических ацеталей;

- исследование влияния ультразвукового воздействия на протекание реакций циклоприсоединения дихлоркарбена к олефинам.

**Научная ценность работы.** Исследовано влияние ультразвука и микроволнового излучения на различные типы химических реакций (нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте, электрофильного присоединения к олефинам, восстановления нитроароматических соединений, гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида и радикальной изомеризации циклических ацetalей, циклоприсоединения дихлоркарбена к олефинам) и показана возможность их использования для интенсификации этих реакций.

Установлено, что ультразвук и микроволновое излучение ускоряют реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте на арилокси- и тиофенильные остатки, приводящие к арилокси-(тио-)уксусным кислотам.

Впервые показано, что ультразвуковое воздействие ускоряет реакции электрофильного оксиметилирования  $\alpha$ -олефинов водным раствором формальдегида и изменяет селективность образования замещенных насыщенных гетероциклов: 1,3-диоксанов, тетрагидропиранолов и тетрагидрофуранов.

Показано, что при восстановлении пикробензола, *o*-хлорнитробензола и *p*-нитрофенола водным раствором сульфида натрия в гетерофазной системе в ультразвуковом поле значительно увеличивается скорость образования ароматических аминов.

Установлено, что применение микроволнового нагрева позволяет увеличить скорость гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида и радикальной изомеризации циклических ацetalей в сложные эфиры.

Показано, что циклоприсоединение дихлоркарбена, генерируемого в двухфазной системе хлороформ – *трет*-бутилат калия, к олефинам ускоряется ультразвуком.

**Практическая ценность работы.** Научно обоснована возможность использования МВИ и ультразвукового воздействия для интенсификации различных реакций синтеза практически ценных соединений.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: II Всероссийской научной INTERNET-конференции "Интеграция науки и высшего образования в области органической и биоорганической химии и механики многофазных систем" (г. Уфа, 2003 г.), IV Всероссийской INTERNET-конференции "Интеграция науки и высшего образова-

ния в области био- и органической химии и биотехнологии" (г. Уфа, 2005 г.).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе 4 статьи и тезисы 3 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал работы изложен на 115 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунков, 18 таблиц. Список литературы включает 108 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для экспериментов в поле СВЧ использовали микродайджест Manual 301. Частота излучения  $2,45 \cdot 10^9$  Гц, максимальная потребляемая мощность 600 Вт. Микроволновое излучение, вырабатываемое генератором, по волноводу поступает в реакционную зону (трехгорлый реактор из специального стекла диаметром 35 мм, содержащий исходные реагенты). Регулирование мощности осуществляется для обеспечения равномерного кипения реакционной смеси. Привод механической мешалки и обратный холодильник вынесены из зоны микроволнового излучения.

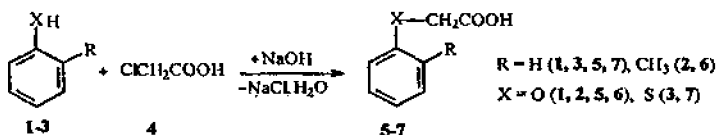
Для проведения реакций в ультразвуковом поле использовали ультразвуковой дезинтегратор ULTRASONIC DESINTEGRATOR type UD-20. Ультразвуковая энергия вырабатывается в керамическом преобразователе, питаемом от генератора мощности (частота 22 кГц).

### 1. Влияние микроволнового излучения и ультразвука на синтез арилокси-(тио-)уксусных кислот и циклических эфиров

Изучено влияние микроволнового излучения и ультразвука на протекание реакций нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте на арилокси- и тиофенильные остатки.

Установлено, что при взаимодействии фенола (1), о-крезола (2) или тиофенола (3) с хлоруксусной кислотой (4) в кипящем 33%-ном водном растворе гидроксида натрия при мольном соотношении реагентов (1-3):(4), равном 1:2, как при термическом нагреве, так и при микроволновом или ультразвуковом воздействии селективно обра-

зуются феноксиуксусная, о-крезоксиуксусная и тиофенилуксусная кислоты (5-7), соответственно.



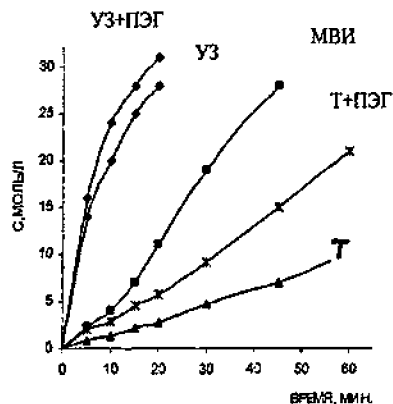
Полученные результаты показывают, что микроволновое излучение и ультразвук оказывают существенное влияние на скорость протекания реакций. Наиболее заметно этот эффект проявляется на начальных участках реакции (рисунок 1, а-в).

Так, в реакции фенола с хлоруксусной кислотой через 15 мин при микроволновом нагреве концентрация феноксиуксусной кислоты в реакционной смеси была в 3,3 раза, а при ультразвуковом воздействии в 12 раз выше, чем в их отсутствие (рисунок 1, а).

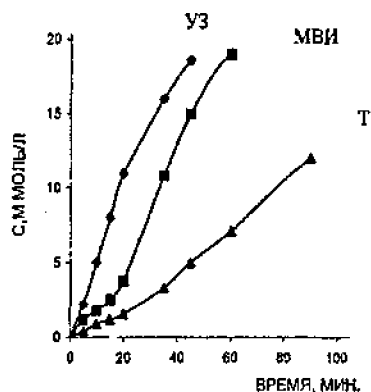
При проведении синтеза в присутствии известного катализатора реакций нуклеофильного замещения – смеси полигликолей (ПЭГ) в количестве 10% (масс.) от массы фенола в водно-щелочном растворе установилось, что на начальном участке реакции скорость образования феноксиуксусной кислоты в ~2 раза выше, чем в отсутствие катализатора. При совместном использовании ультразвука и смеси полигликолей для интенсификации нуклеофильного замещения установлен аддитивный эффект ускорения. За 15 мин реакции выход кислоты (5) составил 99% (мольн.) при конверсии фенола 95% (мольн.) (рисунок 1, а).

В случае о-крезола (2) через 15 мин при микроволновой активации концентрация о-крезоксиуксусной кислоты (6) была в 2,1 раза выше, а при ультразвуке в 6,6 раза выше, чем в их отсутствие (рисунок 1, б).

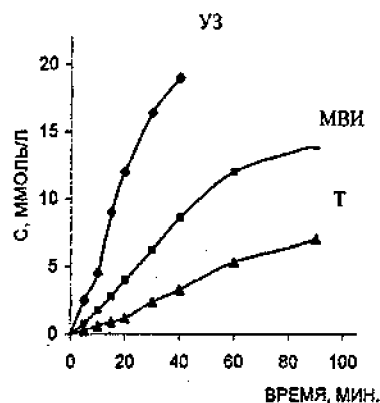
При микроволновом нагреве в реакции хлоруксусной кислоты с тиофенолом через 15 мин концентрация тиофенилуксусной кислоты (7) была в 2,5 раза выше, чем при теплопередаче. При проведении реакции в ультразвуковом поле



а)



б)

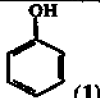
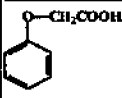
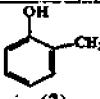
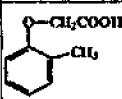
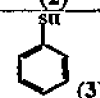
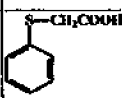


в)

Рисунок 1 - а) Кинетика накопления феноксиуксусной кислоты (5), б) о-крезоксиуксусной кислоты (6) и в) тиофенилуксусной кислоты (7) в реакциях нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте при мольном соотношении реагентов (1-3):(4) равном 1:2 в 33% (масс.) растворе NaOH, при температуре кипения реакционной смеси при термическом нагреве (Т), микроволновом излучении (МВИ) и ультразвуковом воздействии (УЗ)

концентрация кислоты (7) за то же время оказалась в 10 раз выше, чем без ультразвукового воздействия (рисунок 1, в).

Таблица 1 – Нуклеофильное замещение хлора в хлоруксусной кислоте на арилокси- и тиоэфирный остатки при МВИ и УЗ воздействии в 33%-ном кипящем водном растворе NaOH и мольном соотношении реагентов (1-3):(4) равном 1:2

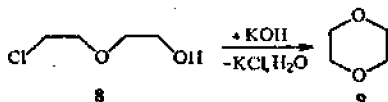
| Исходное соединение  | Продукт   | Продолжительность реакции, мин |     |    | Конверсия (1-3), %(мольн.) |     |    | Выход продукта, %(мольн.) |     |      |
|--|---|--------------------------------|-----|----|----------------------------|-----|----|---------------------------|-----|------|
|  |   | Т                              | МВИ | УЗ | Т                          | МВИ | УЗ | Т                         | МВИ | УЗ   |
|  (1) |  (5) | 180                            | 45  | 15 | 89                         | 90  | 80 | 99                        | 99  | 97.5 |
|  (2) |  (6) | 120                            | 60  | 35 | 72                         | 74  | 75 | 98                        | 98  | 97   |
|  (3) |  (7) | 180                            | 90  | 40 | 54                         | 53  | 70 | 96                        | 98  | 99   |

\* - термический нагрев

Полученные результаты показывают, что микроволновое излучение и ультразвук ускоряют бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте (таблица 1).

С целью изучения влияния МВИ и ультразвука на протекание внутримолекулярных реакций нуклеофильного замещения была исследована гетероциклизация 2-(β-хлорэтокси)этанола (8) в 1,4-диоксан (9).

Было установлено, что при гетероциклизации 2-(β-хлорэтокси)этанола (8) в 15%-ном водном растворе гидроксида калия при температуре кипения реакционной смеси, как при МВИ или ультразвуковом воздействии, так и при термическом нагреве, основным продуктом реакции является 1,4-диоксан.

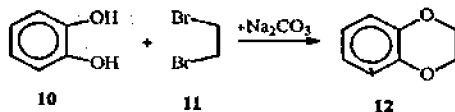


В условиях микроволнового нагрева через 15 мин концентрация 1,4-диоксана была в 9 раз выше, чем при термическом нагреве (рисунок 2). За то же



время при ультразвуковом воздействии концентрация диоксана (9) была в 30 раз выше, чем в его отсутствие.

В синтезе 5,6-бензо-1,4-диоксана из пирокатехина (10) и 1,2-дибромэтана (11) сочетаются стадии би- и мономолекулярного нуклеофильного замещения.



При исследовании влияния ультразвука на эту реакцию было установлено, что в условиях ультразвукового воздействия концентрация 5,6-бензо-1,4-диоксана (12) в реакционной смеси уже через 10 мин в 6,8 раза выше, чем в его отсутствие.

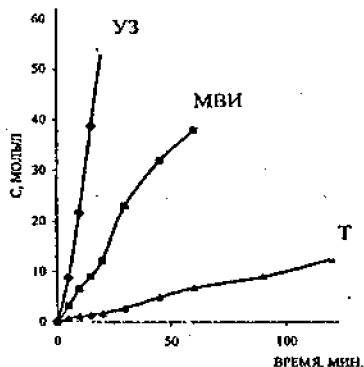


Рисунок 2 - Кинетика накопления 1,4-диоксана (9) при гетероциклизации 2-(β-хлорэтоксиг)этанона (8) при термическом нагреве (Т), МВИ и УЗ в 15%-ном (масс) растворе KOH, при t = 90°C

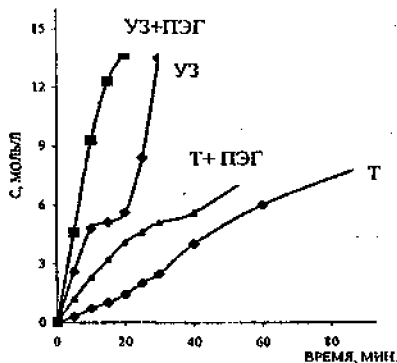
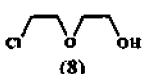

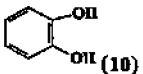



Рисунок 3 - Кинетика накопления 5,6-бензо-1,4-диоксана (12) при взаимодействии пирокатехина (10) и дибромэтана (11) (мольное соотношение (10):(11) равно 1:1,3) в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при термическом нагреве (Т), УЗ и МФК при температуре кипения реакционной смеси в этиленгликоле

Также было изучено влияние межфазного катализатора на синтез 5,6-бензо-1,4-диоксана. Установлено, что при использовании в качестве МФК смеси полигликолей (ПЭГ) через 10 мин содержание продукта (12) было в 3,3 раза выше, чем при теплопередаче. Совместное использование ультразвукового воздейст-

вия и смеси полигликолей увеличивает скорость образования диоксана (12) в 13,3 раза, по сравнению со скоростью реакции в их отсутствие (рисунок 3).

Таблица 2 – Влияние микроволнового излучения и ультразвука на синтез 1,4-диоксана и 5,6-бензо-1,4-диоксана

| Исходное соединение   | Продукт   | Условия | Продолжительность реакции, мин | Выход продукта, % (мольн.) |
|---|---|---------|--------------------------------|----------------------------|
| <br>(8)  | <br>(9)  | T       | 210                            | 44                         |
|   |   | МВИ     | 60                             | 96                         |
|   |   | УЗ      | 20                             | 96                         |
| <br>(10) | <br>(12) | T       | 180                            | 43                         |
|   |   | T+ПЭГ   | 60                             | 56                         |
|   |   | УЗ      | 30                             | 44                         |
|   |   | УЗ+ПЭГ  | 25                             | 53                         |

Полученные результаты показывают, что микроволновое излучение и ультразвуковое воздействие ускоряют изученные реакции нуклеофильного замещения и могут быть использованы для их интенсификации (таблицы 1,2). Применение одного из этих методов воздействия совместно с катализатором (ПЭГ) дает аддитивный эффект ускорения реакции.

## 2. Влияние ультразвукового воздействия на электрофильное оксиметилирование олефинов

Ранее были проведены исследования по изучению влияния микроволнового нагрева на протекание реакций электрофильного оксиметилирования олефинов и доказана эффективность применения микроволновой энергии для интенсификации реакций данного типа. Было отмечено, что микроволновое излучение позволяет снизить время протекания реакции, вовлечь в реакцию малоактивные олефины и увеличить выходы конечных продуктов.

Нами изучено влияние ультразвука на скорость и направление протекания реакции оксиметилирования  $\alpha$ -олефинов.

Установлено, что при взаимодействии терминальных олефинов (гептена-1 (13), октена-1 (14), децена-1 (15), додецена-1 (16)) с 33% масс. водным раствором формальдегида (мольное отношение 1:2,2), в присутствии 50% масс. серной кислоты при температуре кипения реакционной смеси, как при действии ультразвука, так



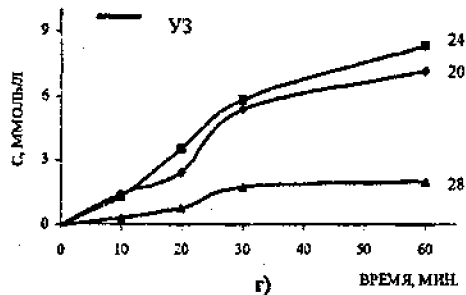
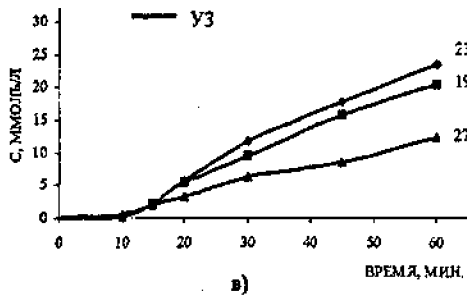
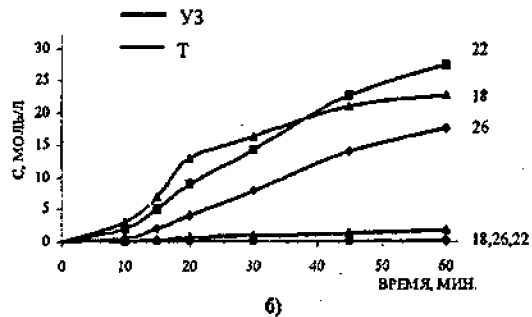
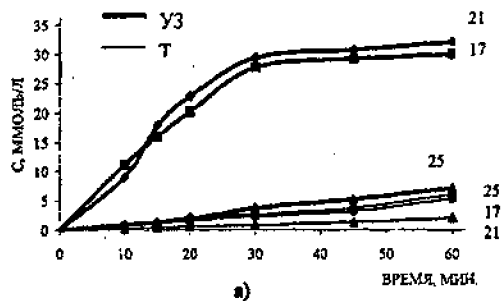


Рисунок 4 - Кинетика накопления замещенных 1,3-диоксанов (17- 20), тетрагидропиранолов (21- 24) и тетрагидрофуранов (25- 28) при электрофильном оксиметилировании а) гептена-1 (13), б) октена-1 (14), в) нонена-1 (15) и г) децена-1 (16) 33%-ным (масс.) раствором формальдегида в воде (катализатор  $H_2SO_4$ , 50% масс.) при ультразвуковом воздействии (УЗ) и в его отсутствие (Т)

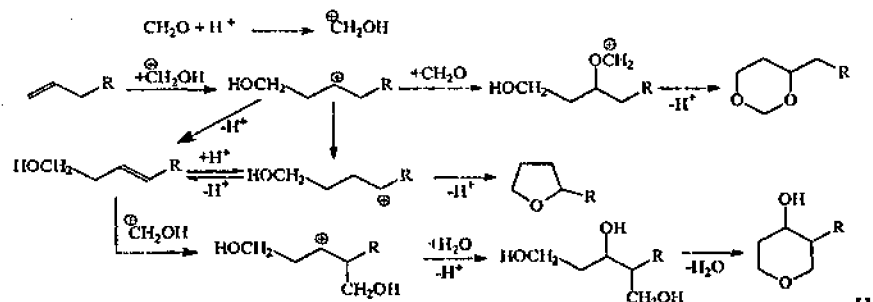
Сопоставление полученных результатов по оксиметилированию гептена-1 и нонена-1 в ультразвуковом поле с результатами, полученными ранее при микроволновом воздействии в тех же условиях, показывает, что продукты оксиметилирования терминальных олефинов при используемом ультразвуковом воздействии накапливаются быстрее, чем при микроволновом.

Так, при оксиметилировании гептена-1 в течение одного часа при ультразвуковом воздействии содержание продуктов (17), (21), (25) соответственно в 1,2; 1,7; 1,4 раза выше, чем при микроволновой активации.

При взаимодействии водного раствора формальдегида с ноненом-1 в условиях акустического воздействия концентрация образовавшихся за 1 ч диоксана (19) в 3 раза, ТП (23) в 4 раза, а ТГФ (27) в 19 раз выше, чем при проведении реакции в микроволновом поле, при прочих равных условиях.

Наиболее эффективно ультразвуковое воздействие ускоряет образование тетрагидропиранолов, несколько ниже диоксанов и ещё менее эффективно тетрагидрофуранов.

Полученные результаты согласуются с известной схемой, описывающей образование этих продуктов в реакции электрофильного оксиметилирования олефинов. Для образования продуктов реакции в двухфазной системе необходим перенос реагентов из водной фазы в органическую. В случае диоксана необходим перенос реагентов для двух элементарных бимолекулярных реакций, в случае тетрагидропиранола - для трех (включая перенос самой воды), а в случае тетрагидрофурана - для одной. Очевидно, что ультразвук существенно ускоряет процессы межфазного переноса, и наиболее существенно этот эффект проявляется при образовании тетрагидропиранолов.



необходимо отметить, что эффект ультразвукового воздействия, как и микроволно-

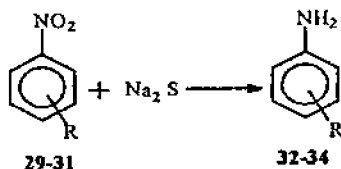
вая активация, наиболее выражен в реакциях с менее активными  $\alpha$ -олефинами. В отсутствие МВИ или УЗ активации реакции с ноненом-1 и деценом-1 в изученных условиях практически не протекают.

Таким образом, ультразвук в значительной степени увеличивает скорость взаимодействия  $\alpha$ -олефинов с формальдегидом в гетерофазных условиях.

### 3. Влияние ультразвука на реакции восстановления ароматических нитросоединений

Восстановление ароматических нитросоединений водным раствором сульфида натрия протекает в гетерофазных условиях и требует интенсивного перемешивания. Представляло интерес изучить возможность интенсификации этих реакций ультразвуковым воздействием.

Для этого было изучено влияние ультразвука на реакции восстановления нитробензола (29), *o*-хлорнитробензола (30) и *p*-нитрофенола (31) сульфидом натрия.



R = H (29, 32), *o*-Cl (30, 33), *p*-OH (31, 34)

Установлено, что при восстановлении нитросоединений (29-31) 15%-ным водным раствором сульфида натрия при температуре 90°C и мольном соотношении реагентов (29-31) и Na<sub>2</sub>S, равном 1:1,5, как при ультразвуковом воздействии, так и в его отсутствие селективно образуются ароматические амины (32-34).

Кинетика накопления аминов (32-34) показывает, что во всех случаях акустическое воздействие увеличивает скорость восстановления нитросоединений (рисунки 5, а-в).

При восстановлении нитробензола в ультразвуковом поле концентрация анилина через 15 минут составила 39 ммоль/л. За то же время без ультразвукового воздействия, при прочих равных условиях, содержание анилина в реакционной смеси было в 1,3 раза меньше (рисунки 5, а).







В случае восстановления *o*-хлорнитробензола (30) в условиях ультразвукового воздействия через 10 мин содержание *o*-хлоранилина (33) в реакционной смеси

составило 4,4 ммоль/л, что в 1,7 раза больше, чем в отсутствие ультразвукового воздействия (рисунок 5, б).

В реакции *p*-нитрофенола с сульфидом натрия под действием ультразвуковых волн концентрация *p*-аминофенола (34) через 15 мин составила 4,4 ммоль/л. Без ультразвукового воздействия концентрация *p*-аминофенола (34) за то же время в 3,5 раза ниже (рисунок 5, в).

Во всех случаях при использовании УЗ существенно возрастает выход ароматических аминов (32-34) (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние ультразвука на восстановление нитроароматических соединений 15%-ым водным раствором сульфида натрия при 90°C и мольным соотношении реагентов равном 1:1,5

| Исходное соединение   | Продукт   | Условия | Продолжительность реакции, мин | Конверсия (29-31), % (мольц.) | Выход продукта, % (мольц.) |
|---|---|---------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| <br>(29) | <br>(32) | Т       | 300                            | 45                            | 89                         |
|   |   | УЗ      | 45                             | 55                            | 91                         |
| <br>(30) | <br>(33) | Т       | 180                            | 50                            | 84                         |
|   |   | УЗ      | 45                             | 60                            | 86                         |
| <br>(31) | <br>(34) | Т       | 240                            | 48                            | 79                         |
|   |   | УЗ      | 45                             | 74                            | 88                         |

Увеличение скорости образования продуктов восстановления ароматических нитросоединений сульфидом натрия под воздействием ультразвука, очевидно, связано с интенсификацией массообменных процессов в гетерофазной системе за счет кумулятивного действия схлопывающихся кавитационных пузырьков, возникающих в результате распространения ультразвуковых волн в реакционной среде.

Таким образом, ультразвук позволяет значительно ускорить реакции восстановления нитроароматических соединений и увеличить выходы ароматических аминов.

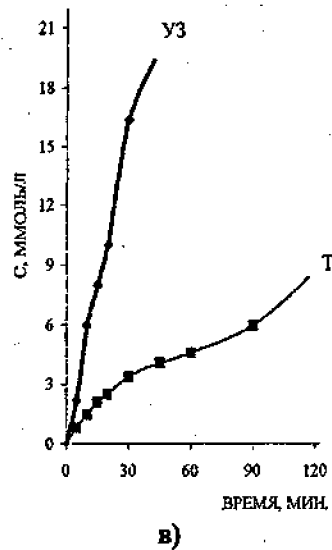
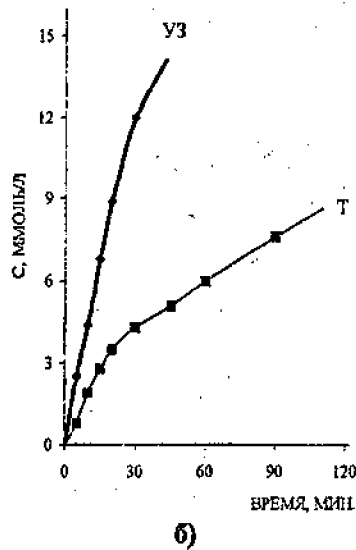
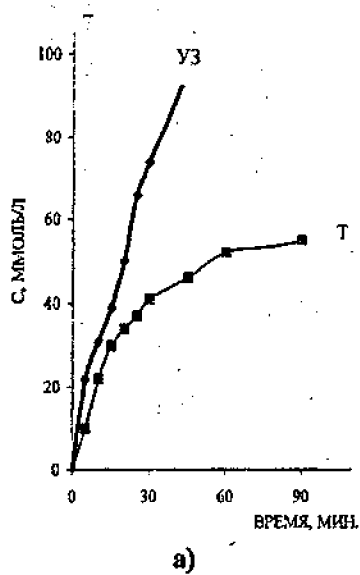


Рисунок 5 - Кинетика накопления а) анилина (32), б) *o*-хлоранилина (33), в) *p*-аминофенола (34) при восстановлении нитробензола (29), *o*-хлорнитробензола (30) и *p*-нитрофенола (31) 15 %-ным водным раствором сульфида натрия при температуре ~ 90°C и мольном соотношении реагентов (29-31):Na<sub>2</sub>S, равном 1:1,5 при ультразвуковом воздействии (УЗ) и в его отсутствие (Т)



#### 4. Влияние микроволнового нагрева на протекание гомолитических реакций

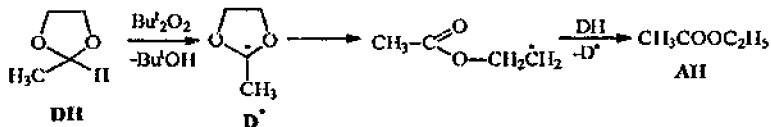
Физические воздействия (магнитное поле, высокое давление) существенно влияют на скорость и направление протекания свободнорадикальных реакций в жидкой фазе.

Нами изучено влияние МВИ на протекание радикальных реакций на примере гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида и радикальной изомеризации циклических ацеталей в сложные эфиры, кинетика которых достаточно подробно изучена.

Для исключения побочных эффектов, связанных с перегревом реакционной смеси, при изучении гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида заготовленные обескислороженные аргоном стеклянные ампулы, содержащие хлорбензольный раствор ди-*трет*-бутилпероксида, помещали в реактор с хлорбензолом, снабженный обратным холодильником, установленный в камеру микродайджеста, генерирующего МВИ, или в термостат с глицерином (теплоноситель) и нагревали в режиме равномерного кипения хлорбензола в реакторе. В аналогичных условиях осуществлялась радикальная изомеризация циклических ацеталей.

При исследовании кинетики распада ди-*трет*-бутилпероксида установлено, что при МВИ начальная скорость образования *трет*-бутилового спирта в 2,5 раза выше, чем при теплопередаче (рисунок 6).

При изучении кинетики инициируемой ди-*трет*-бутилпероксидом ( $[Bu^t_2O_2]=0,5$  моль/л) свободнорадикальной изомеризации 2-метил-1,3-диоксолана ( $[DII]=2$  моль/л или 4 моль/л) при 132°C в хлорбензоле в атмосфере аргона было установлено, что как при термическом, так и при микроволновом нагреве в ходе реакции образуются этилацетат, *трет*-бутанол и ацетон (продукт фрагментации *трет*-бутоксильных радикалов).

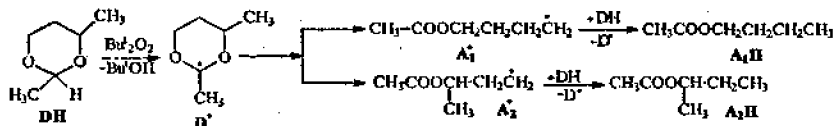


Анализ кинетики накопления *трет*-бутанола и этилацетата показывает, что при проведении реакции в условиях микроволнового нагрева скорость образования продуктов выше, чем при теплопередаче (рисунки 7, 8).

С ростом концентрации 2-метил-1,3-диоксолана (DH) с 2 до 4 моль/л скорость образования этилацетата (AH) пропорционально возрастает, как при термическом, так и при микроволновом нагреве.

Известно, что при радикальной изомеризации 2,4-диметил-1,3-диоксана параллельно образуются изомерные эфиры: *n*-бутилацетат ( $A_1H$ ) и *втор*-бутил-ацетат ( $A_2H$ ). Селективность образования эфиров определяет соотношение скоростей мономолекулярной изомеризации 2,4-диметил-1,3-диокса-2-цикло-гексильных радикалов ( $D^*$ ) в 4-ацетоксибутильные ( $A_1^*$ ) и 3-ацетокси-3-метил-пропильные радикалы ( $A_2^*$ ), которое зависит от условий проведения реакции (температура, высокое давление).

Было установлено, что при иницируемой ди-*трет*-бутилпероксидом ( $[Bu^t_2O_2]=0,5$  моль/л) свободнорадикальной изомеризации 2,4-диметил-1,3-диоксана ( $[DH]=2$  моль/л) при 132°C в хлорбензоле в атмосфере аргона как при термическом, так и при микроволновом нагреве образуются *n*-бутилацетат, *втор*-бутилацетат, *трет*-бутанол и ацетон.



Анализ кинетики накопления эфиров  $A_1H$  и  $A_2H$  и *трет*-бутанола (рисунок 9) показывает, что при проведении реакции в условиях микроволнового нагрева скорость образования продуктов выше, чем при теплопередаче. Причем как при МВИ, так и при термическом нагреве преимущественно образуется *n*-бутилацетат. Соотношение скоростей образования *n*-бутилацетата и *втор*-бутилацетата практически не зависит от способа нагрева и составляет 4,5.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида и иницируемой ею изомеризации циклических ацеталей в сложные эфиры возрастает в условиях микроволнового нагрева.

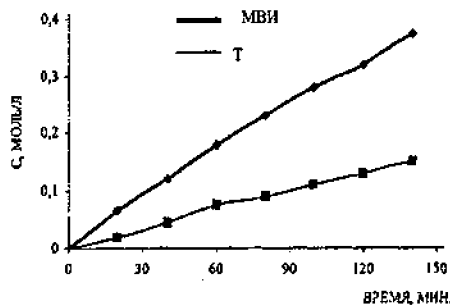


Рисунок 6 - Кинетика накопления *tert*-бутанола при распаде ди-*tert*-бутилпероксида в среде хлорбензола ( $t=132^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Bu}^t_2\text{O}_2]=0,5$  моль/л.) при МВИ и термическом нагреве (Т)

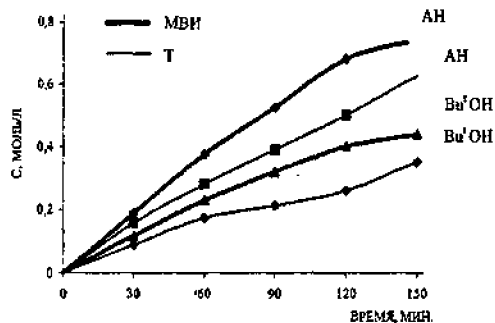


Рисунок 7 - Кинетика накопления этилацетата (АН) и *tert*-бутанола при изомеризации 2-метил-1,3-диоксолана (ДН) в хлорбензоле ( $t=132^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Bu}^t_2\text{O}_2]=0,5$  моль/л,  $[\text{ДН}]=2$  моль/л.) при МВИ и термическом нагреве (Т)

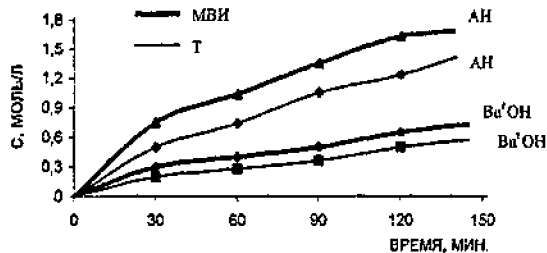


Рисунок 8 - Кинетика накопления этилацетата (АН) и *tert*-бутанола при изомеризации 2-метил-1,3-диоксолана (ДН) в хлорбензоле ( $t=132^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Bu}^t_2\text{O}_2]=0,5$  моль/л,  $[\text{ДН}]=4$  моль/л.) при МВИ и термическом нагреве (Т)

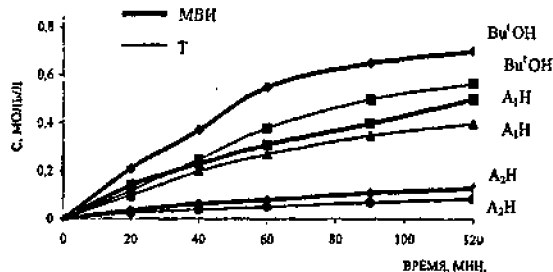
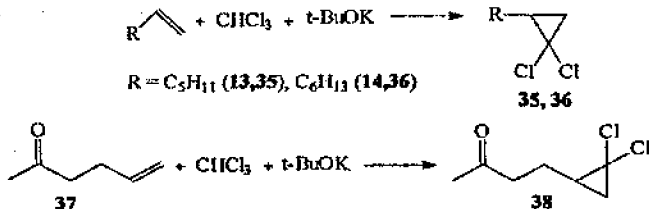


Рисунок 9 - Кинетика накопления продуктов изомеризации диметил-1,3-диоксана (ДН) в хлорбензоле ( $t=132^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Bu}^t_2\text{O}_2]=0,5$  моль/л,  $[\text{ДН}]=2$  моль/л.) при МВИ и термическом нагреве (Т)

## 5. Влияние ультразвука на циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам

Известно, что ультразвуковое воздействие, как и межфазный катализ, ускоряют реакции циклоприсоединения дихлоркарбена с различными функциональнозамещенными олефинами, протекающие в двухфазных водно-органических средах. Нами было изучено влияние ультразвука на циклоприсоединение дихлоркарбена, генерируемого в двухфазной системе хлороформ: *трет*-бутилат калия, к олефинам.

Установлено, что основными продуктами присоединения дихлоркарбена к гептену-1 (13), октену-1 (14), 5-гексен-2-ону (37) при мольном соотношении реагентов - олефин (13, 14, 37) : хлороформ : *трет*-бутилат калия равном 1:1:3, и температуре 5-7°C, являются соответственно 2-амил-1,1-дихлорциклопропан (35), 2-гексил-1,1-дихлорциклопропан (36) и 4-(2',2'-дихлорциклопропил-1')-2-бутанон (38), как при ультразвуковом воздействии, так и в его отсутствие.



Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что ультразвуковое воздействие увеличивает скорость циклоприсоединения дихлоркарбена к олефинам (13, 14, 37) (рисунок 10 а-в), (таблица 4).

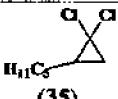
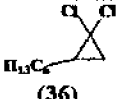
В реакции присоединения дихлоркарбена к гептену-1, протекающей с использованием ультразвука, содержание 2-амил-1,1-дихлорциклопропана (35) в реакционной смеси через 30 мин в 4 раза выше, чем в его отсутствие (рисунок 10, а).

Карбенирование октена-1 в течение 45 мин акустического воздействия приводит к увеличению концентрации 2-гексил-1,1-дихлорциклопропана (36) в реакционной смеси в 4,7 раза по сравнению с реакцией, протекающей без ультразвукового воздействия (рисунок 10, б).

Начальная скорость реакции циклоприсоединения дихлоркарбена к 5-гексен-2-ону также увеличивается при проведении реакции в ультразвуковом поле. Так, через 30 мин концентрация 4-(2',2'-дихлорциклопропил-1') - 2-бутанона (38) в реак-

ционной смеси при ультразвуковом воздействии была в 6,6 раза выше, чем в его отсутствие (рисунок 10, в).

Таблица 4 – Выходы замещенных дихлорциклопропанов (35, 36, 38) и конверсия олефинов в реакциях циклоприсоединения дихлоркарбена в условиях ультразвукового воздействия и в его отсутствие (мольное соотношение олефин (13, 14, 37) :  $\text{C}_2\text{H}_2$  : *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  равно 1:1:3,  $t = 5-7^\circ\text{C}$ )

| Олефин        | Аддукт  | Продолжительность реакции, мин |    | Конверсия олефина, % (мольн.) |    | Выход продукта, % (мольн.) |    |
|---------------|---|--------------------------------|----|-------------------------------|----|----------------------------|----|
|               |   | Т                              | УЗ | Т                             | УЗ | Т                          | УЗ |
| Гептен-1      | <br>(35) | 180                            | 50 | 75                            | 78 | 85                         | 85 |
| Октеп-1       | <br>(36) | 200                            | 45 | 63                            | 65 | 91                         | 94 |
| 5-гексен-2-он | <br>(38) | 180                            | 45 | 54                            | 66 | 89                         | 92 |

По-видимому, увеличение скорости протекания исследуемых реакций циклоприсоединения под действием ультразвука связано с образованием микрогетерофазных суспензий, в которых более интенсивно протекают массообменные процессы и, следовательно, скорость генерирования дихлоркарбена, который активно присоединяется по двойной связи.

Таким образом, ультразвуковое воздействие существенно ускоряет исследованные реакции циклоприсоединения дихлоркарбена к олефинам.

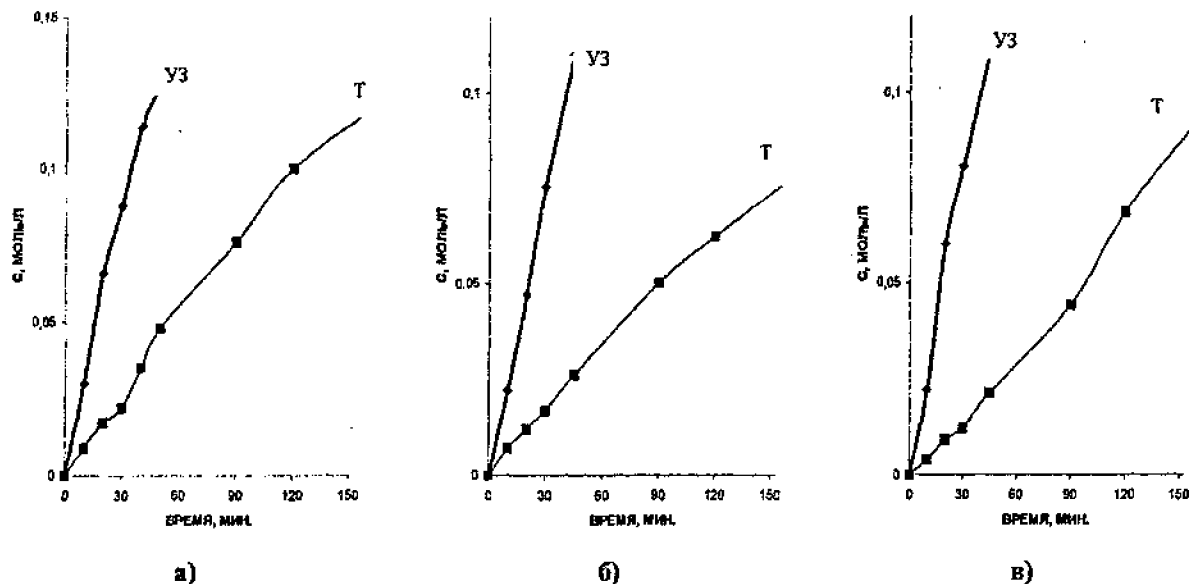


Рисунок 10 - Кинетика накопления а) 2-амил-1,1-дихлорциклопропана (35), б) 2-гексил-1,1-дихлорциклопропана (36) и в) 4-(2',2'-дихлорциклопропил-1')-2-бутанона (38) при присоединении дихлоркарбена к гептену-1 (13), октену-1 (14), 5-гексен-2-ону (37) при мольном соотношении реагентов - олефин (13, 14, 37): хлороформ: трет-бутилат калия равно 1:1:3,  $t = 5-7^{\circ}\text{C}$  при ультразвуковом воздействии (УЗ) и в его отсутствии (Т)

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что микроволновое излучение и ультразвук ускоряют реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте на арилокси- и тиофенильные остатки, протекающие в водно-щелочном растворе, с образованием арилокси-(тио-)уксусных кислот.
2. Установлено, что скорость реакции гетероциклизации 2-(β-хлор-этокс)этанола в 1,4-диоксан в присутствии гидроксида калия и конденсации пирокатехина с 1,2-дибромэтаном в 5,6-бензо-1,4-диоксан в присутствии карбоната натрия в двухфазной системе возрастает под действием ультразвука в 30 и 6,8 раза соответственно.
3. Показано, что под действием ультразвука ускоряются реакции кислотно-катализируемого оксиметилирования α-олефинов водным формальдегидом, протекающие в двухфазной системе с образованием замещенных 1,3-диоксанов, тетрагидропиранолов и тетрагидрофуранов.
4. Установлено, что в реакции электрофильного оксиметилирования α-олефинов под действием ультразвука изменяется селективность образования замещенных 1,3-диоксанов, тетрагидропиранолов и тетрагидрофуранов. Ультразвуковой эффект ускорения образования замещенных насыщенных гетероциклов возрастает в ряду: тетрагидрофураны < 1,3-диоксаны < тетрагидропиранолы.
5. Показано, что восстановление ароматических нитросоединений водным раствором сульфида натрия до соответствующих ароматических аминов в двухфазной водно-органической среде при ультразвуковом воздействии протекает в 1,3-3,5 раза быстрее, чем в его отсутствие.
6. Установлено, что скорость гомолитического расщепления ди-*трет*-бутилпероксида в хлорбензоле в атмосфере аргона при 132°C при микроволновом нагреве выше, чем при теплопередаче.
7. Показано, что радикальная изомеризация циклических ацеталей в сложные эфиры, инициируемая ди-*трет*-бутилпероксидом в хлорбензоле, в атмосфере аргона при микроволновом нагреве протекает в 1,3-1,6 раза быстрее, чем при теплопередаче.

8. Установлено, что при ультразвуковом воздействии циклоприсоединение дихлоркарбена, генерируемого в системе хлороформ – *трет*-бутилат калия, к гептену-1, октену-1 и 5-гексен-2-ону протекает с образованием замещенных дихлорциклопропанов, соответственно в 4; 4,7 и 6,6 раза быстрее, чем в его отсутствие.

**Содержание работы опубликовано в 7 научных трудах, из которых № 1-4 включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации в соответствии с требованиями ВАК Минобразования и науки РФ.**

1. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Зорин В.В. Синтез феноксиуксусной кислоты в условиях акустической кавитации и межфазного катализа // Башкирский химический журнал.-2004.-Т.11, №1.- С.57-58.
2. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Котлов В.М., Мифтахова З.Р., Зорин В.В. Восстановление ароматических нитросоединений в условиях акустической кавитации // Башкирский химический журнал -2005.-Т.12.-№1.- С.55-56.
3. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Котлов В.М., Мифтахова З.Р., Зорин В.В. Воздействие ультразвука на протекание реакции Принса с терминальными олефинами // Башкирский химический журнал -2006.-Т.13.-№1.- С.78-81.
4. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В. Синтез арилуксусных кислот в микроволновом поле // Башкирский химический журнал -2006.-Т.13.-№1.-С.82-83.
5. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Зорин В.В. Полигликоли как катализаторы реакций нуклеофильного замещения // Интеграция науки и высшего образования в области органической и биоорганической химии и механики многофазных систем: тез. докл. II Всерос. науч. INTERNET-конф.-Уфа, 2003. – С. 24.
6. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Котлов В.М., Мифтахова З.Р., Зорин В.В. Влияние микроволнового нагрева на синтез 1,4-диоксана // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: тез. докл. IV Всерос. науч. INTERNET-конф.- Уфа, 2005. – С.95.
7. Коньшин П.С., Вершинин С.С., Котлов В.М., Мифтахова З.Р., Зорин В.В. Синтез тиофенилуксусной кислоты в ультразвуковом поле // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: тез. докл. IV Всерос. науч. INTERNET-конф.- Уфа, 2005.– С.96.

Лицензия ИД № 04333 от 23.03.2001 г.

Подписано к печати 24.11.2006 г.

Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе с готовых оригинал-макетов.

Формат 60×84<sup>1/16</sup>, Усл.-печ. л. 1,0. Уч.-изд. 1,7.

Тираж 90 экз. Заказ №12

450022, г.Уфа, ул.Генерала Горбатова, д.9/1

ООО «Банкос-Медиа»





