

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ
НЕСОПРЯЖЕННЫЕ ЕНИНЫ И ДИИНЫ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность: 2306.01–Органическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Шатирова Махруза Исмаил кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук

Баку – 2023

Диссертационная работа выполнена в Институте Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики в лаборатории «Высоконеопределенных соединений»

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор

Мамед Гусейнали оглы Велиев

Официальные оппоненты: Член-корреспондент НАНА,
доктор химических наук, профессор
Мустафаев Ислам Исафил оглы
доктор химических наук,
профессор

Эфенди Ариф Джаваншир оглы
доктор химических наук,
профессор

Алиев Али Биннат оглы
доктор химических наук,
профессор

Наджафова Рая Али кызы

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Председатель диссертационного совета:

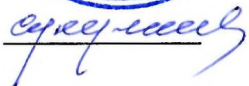
доктор химических наук, академик
Аббасов Вагиф Магеррам оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор химических наук, доцент
Эфендиева Лала Магомед кызы

Председатель научного семинара:

доктор химических наук, профессор


Сулейманова Эльмира Теймур кызы



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и разработанность темы. Одними из наиболее востребованных на данный момент методов тонкого органического синтеза являются методы образования С-С связи, с использованием которых получается большое количество практически ценных веществ. Среди них особый интерес представляют методы получения непредельных соединений енинового и диинового рядов. Несмотря на то, что непредельные соединения достаточно изучены, в настоящее время интерес к ним не ослабевает. На основе этих соединений создано много практически полезных веществ. Хорошо известно применение соединений ацетиленового ряда в синтезе феромонов насекомых и эйкозаноидов, а также антибактериальная и антигрибковая активности многих представителей этого рядов. Производные ацетилена находят все большее применение для получения полимерных материалов, необходимых в медицине, электронике, лазерной технике. Многие синтетические и природные соединения с тройными связями, обладают заметным фунгицидным (капиллин), гипотензивным (паргилин, бензомопин) и физиологическим действием¹.

В связи с вышеизложенными значительный интерес представляет разработка методов синтеза, изучение строения и свойств новых типов ацетиленовых соединений, таких как моно- (в том числе ениновые) и диацетиленовых соединений. В литературе имеется лишь некоторые отдельные работы по получению несопряженных ениновых и диинового соединения. Поэтому изучение несопряженных непредельных систем может привести новым данным о реакционной способности этих соединений.

Цель и задачи исследования. Основными целями работы

¹ Prabuddha, B. Photochemical Activation of Eneidyne Warheads: A Potential Tool for Targeted Antitumor Therapy/ Prabuddha Bhattacharya, Amit Basak, Adam Campbell, Igor V. Alabugin//Molecular Pharmaceutics, -2018, 15(3), – p.768-797.

являются:

- разработка простых эффективных методов синтеза новых представителей моно- и диацетиленовых соединений – практически полезных высоконепредельных соединений;
- выяснение реакционной способности и возможностей дальнейшего использования синтезированных соединений в органическом синтезе;
- изучение свойств и возможностей практического использования синтезированных соединений.

Методы исследования. Синтезированные соединения идентифицированы по физико-химическим показателям: температуре кипения, относительной плотности, элементному составу, показателю преломления и молекулярной массе. Вовремя реакции были использованы каталитические комплексы. Для определения индивидуальности, точности, чистоты и структуры синтезированных продуктов использованы хроматографические (ТСХ и ГЖХ) и спектральные (ИК и ПМР) методы анализа. Кванто-химические расчеты молекул проведены по методу MINDO-3. При изучении противовирусные, антибактериальные, ингибирующие и модифицирующие свойства соединений были проведены биологические, микробиологические, физико-механические испытания, дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) методы анализа.

Основные положения, выносящиеся на защиту.

- а) усовершенствованы схемы и методы синтеза ряда непредельных соединений (моноацетиленов, енинов, диенов, эндиенов, диенинов, альдегидов и кислот, спиртов, гликолей и эфиров, 1,4-диоксанов и 1,4-тиоксанов ацетиленового и диацетиленового рядов, аминов с ацетиленовыми фрагментами, непредельных эпоксидов и т.д.).
- б) значительно расширена сырьевая база моно- и диацетиленовых соединений, содержащих функциональные группы. Впервые, систематизированы методы получения несопряженных енинов и диенов на основе монозамещенных многофункциональных ацетиленовых соединений;
- в) установлены основные закономерности в реакции нуклео-

фильного замещения аллилгалогенидов монозамещенными ацетиленовыми соединениями;

г) предложена направленности реакции гипогалогенирования аллилацетиленовых и норборненовых производных NOHal *in situ* и определены кинетические параметры реакции;

д) установлены закономерности реакции диеновой конденсации аллилцетиленов с циклопентадиеном и его хлорпроизводными и определены кинетические параметры;

е) разработаны новые общие методы получения:

- спиртов, гликолей и эфиров ацетиленового и диацетиленового рядов;

- кетонов, альдегидов и кислот ацетиленового и диацетиленового рядов;

- кремний- и азотсодержащих соединений енового и диенового, енинового и диенового рядов;

- гетероциклических и циклических производных моно- и диацетиленов.

Научная новизна исследований. Впервые осуществлен стерео- и региоселективный синтез 1,4-ениновых спиртов на основе реакции нуклеофильного замещения аллилгалогенидов с монозамещенными ацетиленовыми спиртами. Изучены влияние заместителей, находящийся β - и γ - положении в аллилгалогенидах на процессе реакции и выявлены кинетические параметры процесса.

Разработаны методы и найдены оптимальные условия получения пропаргилового спирта и его виниловых эфиров с высокими выходами в условиях межфазного катализа при дегидрохлорировании 2-хлорпроп-2-ен-1-ола и его хлорэтокси эфиров.

В результате проведенных систематических исследований предложено и развито новое перспективное направление органического синтеза, включающего разработку методов целенаправленного синтеза функционально замещенных моно- и диацетиленовых соединений.

Осуществлено реакция диенового синтеза ЦПД с винил-, аллилацетиленами, 1,3-бутадиеном, 1,4-пентадиеном, аллил- и металлилэтинилкарбинолам и изучением их реакционной

способности с точки зрения теории ВМО, выявлено, что реакция протекает по типу «нейтрального» диенового синтеза.

Изучением механизмов галогенирование и гидроксигалогенирование «*in situ*» 1,3- и 1,4-ениновых карбинолов и их эфиров, в том числе функционально замещенных норборненов ацетиленового ряда и основные закономерности реакции, установлено, что электрофильное присоединение HOHg протекает по двойной связи и процесс балансируется концентрациями гипогалогенирующей смеси и температуры.

Впервые осуществлением химических и микробиологических гидролизом эпоксидов ацетиленового ряда выявлено, что в отличие от химического в микробиологическом гидролизе проведенного с помощью микроскопического гриба из штамма ряда *Aspergillus niger*, наряду с получением оптически активных гликолей, образуются также кетоспирты ацетиленового ряда.

На основе широкого изучения практически полезных свойств синтезированных соединений выявлено новые соединения, обладающие бактерицидным и антикоррозионным действием и возможностью использования этих веществ в качестве активных модификаторов для полимерных материалов.

Теоретическая и практическая значимость исследований.

Разработаны новые перспективные направления и методы синтеза моно- и диацетиленовых соединений – широко вовлечены в реакцию нуклеофильного замещения многофункциональные производные монозамещенных ацетиленов и аллилгалогенидов.

Выявлены возможности практического применения ряда синтезированных соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов и в качестве активных модификаторов полимерных материалов (эпоксидные смолы, полиэтилен, полиэтиленполиамин).

Установлено, что некоторые полученные соединения обладают бактерицидными свойствами и могут применяться для подавления развития сульфатовосстанавливающих бактерий. Обнаружен широкий спектр антимикробного действия ряда соединений, в том числе против грамположительных,

граммотрицательных бактерий и грибов. У ряда соединений обнаружены вирулицидные действия по отношению вирусов полиомиелита III-го типа.

Апробация и применение работы. По теме диссертации опубликовано 100 научных труда, из них: 4 патента, 53 статей, 43 тезисов докладов и материалах конференций, конгрессов, съездов, симпозиумов, а также выполнено 2 гранта. Отдельные разделы диссертации докладывались на Бакинских Международных конференциях по нефтехимии им. Ю.Г. Мамедалиева (2000, 2002, 2005, 2009, 2012), на Азерб. Башкирский семинар по проб. получен. новых актив. добав. и присад. к топлив. и маслам (Уфа-Баку. 1999), на научн. конф. "Тонкий органич. синтез и катализ" (Баку, АГНА - 1999, 2002, 2005), Proceeding of the fifth Baku international congress "Energy, ecology, economy" (Баку 1999, 2005), на научн. конф., посвящ. 95-, 100- и 105-летию академика М.Ф.Нагиева (Баку-2003, 2008, 2013), на научно-прак. конф. посвящ. науки и культуры Азербайджана (Баку-2003), на научн. конф. посвящ. 90-летию З.Г.Зулфигарова (Баку-2004), на научн. конф. посвящ. 86-летию Г.А.Алиева (Баку-2009), Ulusal Kimya Kongresi, Turkey (Kars-2004, Bornova-İzmir- 2005, Kayseri-2006, Malatya-2007, Mağusa-2008, Sivas-2009, Zonguldak-2010, Ankara-2011, Muğla-2012), International Conference on Organic Chemistry, Turkey (Erzurum-2007), на Междун. научн.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" (Минск - 2007, 2010, 2012, 2014), на Всероссийской конф. по орган.хим. посвящ. 75-летию со дня основания Института орг. хим. им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва-2009), на Междн. научн-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология», «Поликомтриб - 2011», «Поликомтриб-2013» (Белоруссия, Гомель-2011, 2013), на Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Новосибирск-2011, Самара-2014), на научн-прак. конф. «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» (Новый Свет, Крым, Украина-2011), на XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, Волгоград-2011), 9-th International Conference on

”Technical and physical problems of electrical engineering” (Isik & Istanbul, Turkey-2013), на Междун. научн.-техн. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» (Россия, Дзержинск-2013), на IV Междун. научн.-техн. конф. “Альтернативные источники сырья и топлива” «АИСТ-2013, АИСТ-2015, АИСТ-2016» (Минск-2013, 2015, 2016) и т.д..

Личный вклад автора. Автор самостоятельно выполнял все эксперименты, лично обрабатывал полученные данные, принимал участие в постановке задач, планировании эксперимента, а также обработке и интерпретации данных физико–химических методов анализа. Автор занимался подготовкой статей и тезисов докладов к публикации. Вклад автора в подготовку некоторых результатов к интерпретации (с соавторами) была больше.

Название организации, в которой выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в Институте Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики в соответствии научно-исследовательских работ (гос. рег. №0106Az0112 и №0111Az2154), проведенных в лаборатории «Высоконепредельных соединениях».

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 389 страницах (358 393 знак) компьютерного текста и состоит из введения, 3 глав, основных результатов и выводов, списка использованных литературных источников, включающих 456 библиографических ссылок, 42 таблиц, 6 графиков, 38 рисунков и приложений.

Во введении (1 050 знаков) обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель, научная новизна, практическая ценность работы и защищаемые положения, приведены сведения об апробации, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Первая глава (59 866 знаков) представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены работы, посвященные синтезу, изучению химических превращений, а также практическому использованию моно- и диациетиленовых соединений.

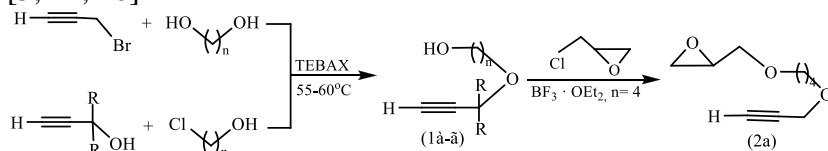
Вторая глава (186 310 знаков) посвящена обсуждению экспериментальных результатов по синтезу, изучению химических превращений и выявлению практически полезных свойств функциональнозамещенных моноацетиленовых, ениновых, диеновых и ендиеновых соединений и полученных на их основе производных.

В третьей главе (111 167 знаков) изложены методики проведения экспериментов по синтезу и химическим превращениям 2-замещенных аллиловых, моноацетиленовых, ениновых, диеновых, диеновых, ендиеновых и диениновых соединений. Приведены физико-химические характеристики и аналитические данные синтезированных соединений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез и свойства функциональных производных аллиловых и пропаргильных соединений

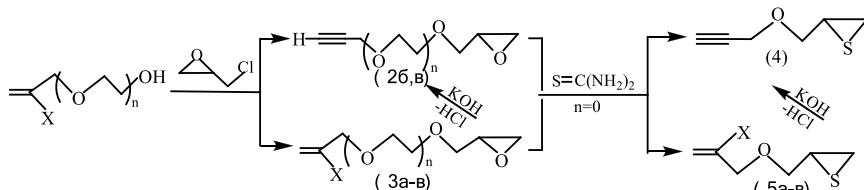
Изучены реакции взаимодействия пропаргилбромида с этиленгликолем и 1,4-бутандиолом в присутствии водного раствора едкого натра и триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) при 50-60°C и показано, что в результате реакции образуются эфироспирты (1а, б) который в дальнейшем полученный монопаргильный эфир 1,4-бутандиола (1б) вступает в реакцию с эпихлоргидрином и образу-ется глицидиловый эфир пропаргилоксибутанола (2а). Соединения (1а-г) синтезированы в тех же условиях также взаимодействием пропаргильного спирта и диметилэтинил-карбинола с этилен- и бутиленхлоргидрином [5, 24, 40] по схеме:



R=H, n= 2 (1а), 3 (1á); R=CH₃, n= 2 (1â), 3 (1ã)

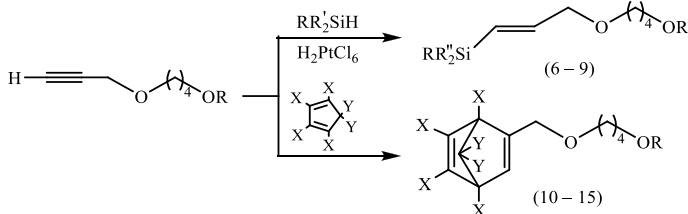
Разработаны методы получения непредельных глицидиловых эфиров (2б, в, 3а-в) на основе 1,2,3-трихлорпропана (или 1,2,3-

трибромпропана) и 2,3-дихлорпропена (или 2,3-дибромпропена), который в дальнейшем при их взаимодействии с тиомочевинной протекает замена эпоксидного кислорода серой и образуются соответствующие тираны аллилового и пропаргилового рядов (4,5 а-в) [1, 5, 20, 87]:



где: $n=0$ (2б), 1 (2в); $n=0$, $X=Cl$ (3а, 5а), Br (3б, 5б); $n=1$, $X=Cl$ (3в, 5в)

Проведена [24, 42] реакция гидросилилирования эфирспирта (1б) и глицидилового эфира (2а) пропаргилового спирта с триорганосиланами в присутствии платинохлористоводородной кислоты в среде бензола при 75-80°C и выявлено, что реакция протекает по правилу Фармера с образованием *транс*-изомеров (6-9). При исследовании их в диеновой конденсации с цикlopента-диенам (ЦПД) при 175-180°C, с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) и 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиеном (5,5-ДМТХЦПД) при 145-150°C показали, что реакция также протекает по тройной связи с образованием соответствующих бициклических аддуктов норборна-диенового ряда (10-15):



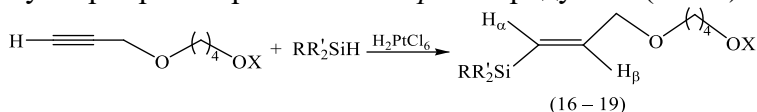
где: $R=H$, $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$ (6); $R^1=R^2=OC_2H_5$ (7), $R=CH_2CH=CH_2$, $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$ (8);

$R^1=R^2=OC_2H_5$ (9); $X=Y=H$, $R=H$ (10), $CH_2CH=CH_2$ (11), $X=Y=Cl$, $R=H$ (12), $CH_2CH=CH_2$ (13),

$X=Cl$, $Y=OCH_3$, $R=H$ (14), $CH_2CH=CH_2$ (15)

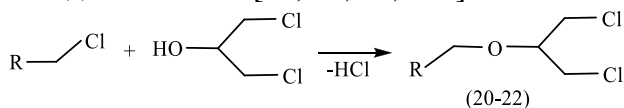
Проведена реакция гидросилилирования эфирспирта и

глицидилового эфира пропаргилового спирта с триорганосиланами в присутствии платинохлористоводородной кислоты в среде бензола при 75-80°C и выявлено, что реакция протекает по правилу Фармера с образованием *транс*-продуктов (16-19):



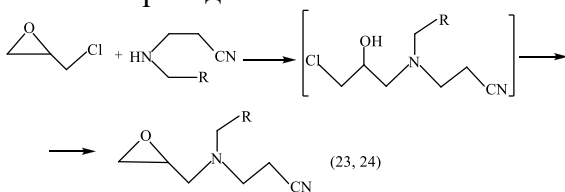
где: X = H, R = CH₃, R' = C₂H₅ (16); R = R' = OC₂H₅ (17); X = CH₂CH(O)CH₂,
R = CH₃, R' = C₂H₅ (18); R = R' = OC₂H₅ (19)

1,3-Дихлорпропан-2-ол в условиях межфазного катализа вступает в реакции этерификации с аллил(2,3-дихлорпропен и аллилхлорид)- и пропаргилхлоридами образуя соответствующие дихлорсодержащие эфиры аллилового и пропаргилового рядов (20-22) с выходами 75-80% [84, 90, 95, 100]:



R = CH₂=CH- (20), CH₂=CCl- (21), CH≡C- (22)

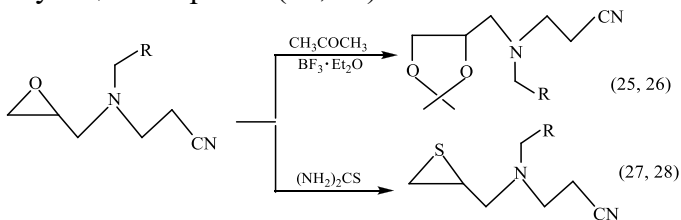
С целью выяснения характер направления протекания реакций с участием эпихлоргидрина и продуктов моноцианоэтилирования вторичных аминов, которые могут протекать по различным направлениям, нами исследованы взаимодействие вторичных аминов аллилового и пропаргилового рядов с незамещенным эпихлоргидрином [29, 37, 74, 82, 83, 85, 91, 99]. Выявлено, что синтез азотсодержащих оксиранов (23, 24) осуществляется в одну стадию – путем взаимодействия эпихлоргидрина с продуктами моноцианоэтилирования вторичных аминов аллилового и пропаргилового рядов с последующим дегидрохлорированием образовавшихся хлоргидринов по нижеприведенной схеме:



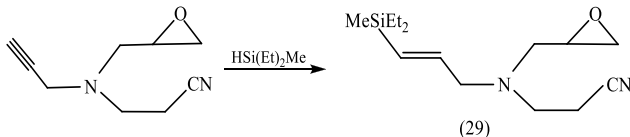
где: R = CH₂=CCl- (23), HC≡C- (24)

Реакция протекает при эквимолекулярном соотношении реагирующих компонентов при 20°C с выходами 70-75%.

Установлено, что синтезированные непредельные азотсодержащие оксираны (23, 24) легко вступают в реакцию с различными электрофильными и нуклеофильными реагентами по кратной связи и оксирановому циклу с образованием карбо- и гетероциклических соединений. В частности, показано, что взаимодействие оксиранов (23, 24) с ацетоном протекает при комнатной температуре в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием 1,3-диоксолановых соединений (25, 26) с выходами 70-80 %, а реакция их с тиомочевинной протекает с заменой оксиранового кислорода серой, приводя к получению соответствующих тиранов (27, 28) по схеме:

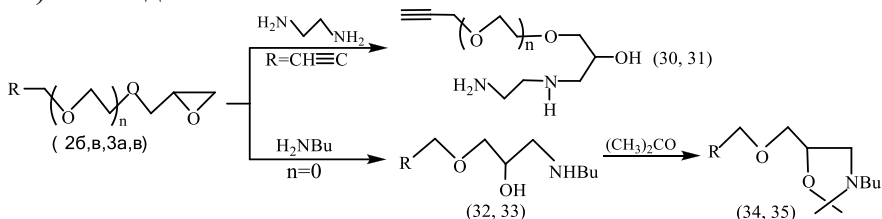


Показано, что реакция присоединения метилдиэтилсилана к азотсодержащим оксиранам (24) протекает в присутствии ацетил-ацетонатдикарбонила родия при 40-50°C против правила Марковникова с образованием соответствующего азот- и кремнийсодержащего соединения (29). При этом реакция гидросилилирования соединения (24), содержащего терминальную ацетиленовую связь, протекает с образованием *транс*-изомера (29):



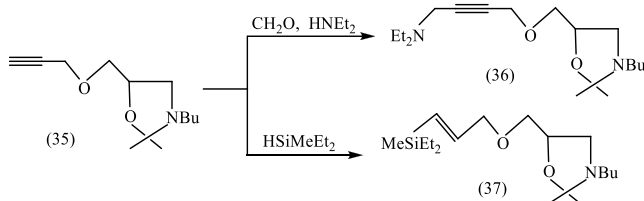
Выявлено [91, 98], что глицидиловые эфиры аллиловых и пропаргиловых спиртов (2б,в, 3а,в) вступают в реакцию с бутиламином и этилендиамином по оксирановому циклу. При этом расщепление оксиранового цикла в ходе реакции протекает

по правилу Красуского и образуются соответствующие аминоспирты (30-33). При дальнейшей реакции бутиламиноспиртов (32, 33) с ацетоном происходит циклизация, и образуются соответствующие непредельные оксазолидины (34, 35) с выходами 70-80%.

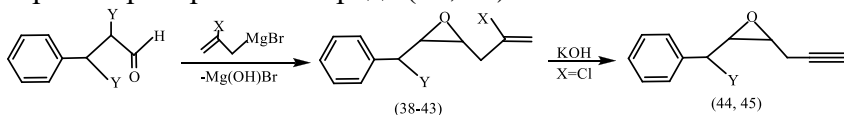


где: n=0 (30), n=1 (31), R= CH₂=CCl- (32, 34), CH≡C- (33, 35)

Установлено, что эфир (35), благодаря активной терминальной ацетиленовой связи, вступает в реакцию аминотетирования по реакции Манниха и гидросилилирования образуя новых производных оксазолидина (36, 37).

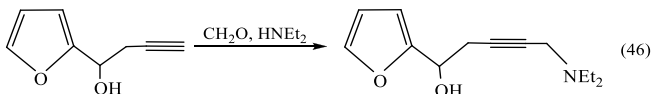


На основе циклических и гетероциклических альдегидов проведен синтез соответствующих эпоксидов и спиртов с пропаргиловым фрагментом. Установлено, что [7, 72, 93] синтез галогенсодержащих эпоксидов алилового ряда (38-43) с высокими выходами (75-85%) проведен при взаимодействии дигалогенсодержащих альдегидов с фенильными радикалами с магнийпроизводными бромистого 2-(CH₃, Cl) замещенного аллила. В дальнейшем в присутствии едкого калия в среде этилового спирта при их дегидрохлорировании образуются оксираны пропаргилового ряда (44, 45).

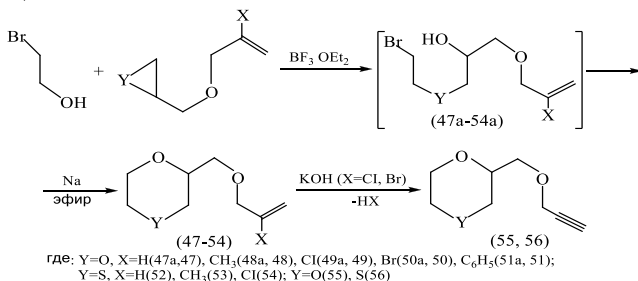


где: X=H, Y=Cl (38), Br(39); X=CH₃, Y=Cl (40), Br(41); X=Cl, Y=Cl (42), Br (43); Y=Cl (44), Br (45)

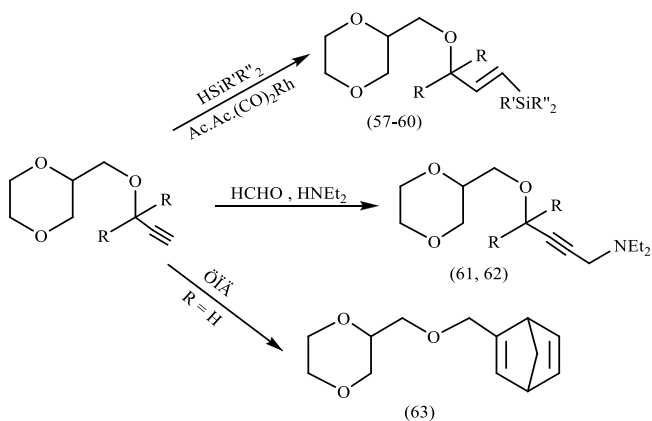
Фуран производный с терминальным ацетиленовым связью был введен [72] в реакцию Манниха (аминометилирование) с параформом и диэтиламино, и в результате привело к получению с выходом 84,6% ацетиленового аминок спирта фуранового ряда (46) по схеме:



Изучены [13, 25, 41, 65] возможности синтеза 2-(Me, C₆H₅, Cl, Br)замещенных аллиловых и пропаргиловых производных 1,4-диоксана (47-51, 55) и 1,4-тиоксана (52-54, 56) на основе соответствующих тиранов и эпоксидов аллилового рядов с участием цикла, а также их некоторые химические превращения по двойной связи, в частности, реакции дегидрогалогенирования, гидросилилирования, аминметилирование и диеновой конденсации.



Ацетиленпроизводные 1,4-диоксана в присутствии ацетил-ацетонатдикарбонила родия вступают в реакцию гидросилилирования (55-60°C) с метилдиэтил- и триэтоксисиланами по тройной связи по правилу Фармера с образованием (80-85%) *транс*-изомеров (57-60). Реакция аминметилирования 1,4-диоксанов протекает при действии формальдегида и диэтиламина с образованием соответствующих аминок производных (58, 59). 2-(2-Оксапент-4-инил)-1,4-диоксан вступает в реакцию диеновой конденсации с циклопентадиеном (ЦПД) при 180-185°C с образованием 1,4-диоксана норборнадиенового ряда (63).

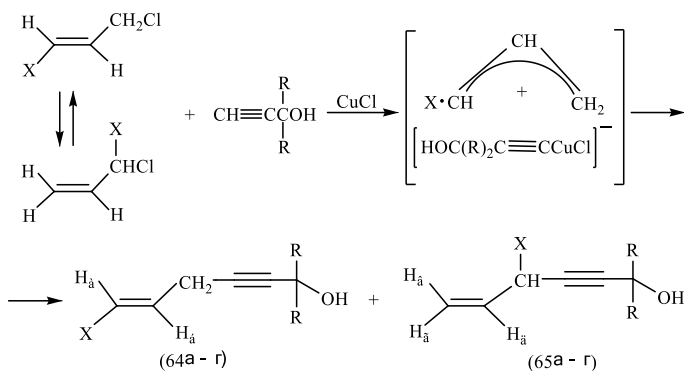


где: R = H, R' = Me, R'' = Et (57); R = H, R' = R'' = OEt (58); R = CH₃, R' = Me, R'' = Et (59); R = CH₃, R' = R'' = OEt (60); R = H (61), R = CH₃ (62)

Таким образом, при изучении химических превращений аллиловых и ацетиленовых производных 1,4-ди- и 1,4-тиоксанов установлено, что ди- и тиоксановый цикл устойчив к действию различных химических реагентов.

2. Синтез функциональнозамещенных несопряженных енинов

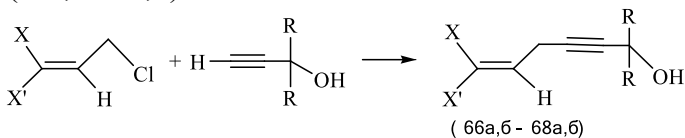
Нами изучена реакция взаимодействия γ -замещенных (электро-нодонорные и электроноакцепторные заместители) аллилхлоридов с монозамещенными ацетиленовыми спиртами с целью получения сравнительных данных об активности аллилхлоридов в зависимости от природы заместителей, находящихся в β - и γ -положении, а также выявления синтетических возможностей метиленразделенных ениновых спиртов. Установлено, что в отличие от β -замещенных аллилхлоридов, γ -замещенные аллилхлориды во-время реакции замещения с монозамещенными ацетиленовыми спиртами (пропаргиловый спирт и диметилэтинилкарбинол) претерпевают аллильную перегруппировку и поэтому взаимодействие их с гетерокупратом приводит к образованию двух региоизомерных продуктов (64а-г, 65а-г) [19].



где: X = CH₃, R = H (64a, 65a), CH₃ (64б, 65б); X = C₆H₅, R = H (64в, 65в), CH₃ (64г, 65г)

Реакция протекает в присутствии однохлористой меди и насыщенного водного раствора хлористого аммония при 45-50°С. Выходы ениновых спиртов (64а-г) составляют 80-90%, а спиртов (65а-г) 10-20%.

Представляло интерес использовать в реакции замещения геометрические изомеры (*цис*- и *транс*- изомеры) в смеси и в индивидуальном виде, каждый из которых может проявлять различную реакционную способность и в сравнении с γ-(СН₃, С₆Н₅)замещенными аллилхлоридами и 3-хлор-1-пропеном. Выявлено, что в отличие от γ-замещенных аллилхлоридов, в аналогичных условиях, кросс-сочетание гетерокупратов с 3-хлорпроп-1-еном, *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропенами протекает региоселективно в одном направлении с образованием ениновых спиртов (66а,б-68а,б):



где: X = X' = H, R = H (66а), CH₃ (66б); X = Cl, X' = H, R = H (67а), CH₃ (67б); X = H, X' = Cl, R = H (68а), CH₃ (68б)

Из полученных результатов взаимодействия *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-дихлорпропенов с монозамещенными ацетиленовыми спиртами (пропаргиловый спирт и диметилэтинилкарбинол) следует, что, видимо, в этих условиях атомы хлора, находящиеся в γ-положении, в отличие от

метильной и фенильной групп, препятствуют аллильной перегруппировке и при этом образуются только соответствующие *цис*- и *транс*- изомеры.

При проведении реакций смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-дихлорпропенов (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров составляет 1:1) с пропаргиловым спиртом, а также диметилэтинилкарбинолом обнаружено, что в полученных продуктах (67а, 68а) общий выход составляет 20.4% (67а – 61.8 и 68а – 38.2%), а в продуктах (67б, 68б) общий выход составляет 58.8% (67б – 64.2 и 68б – 35.2%). По-видимому, образование с высокими выходами *цис*-изомеров (67а,б) связано с тем, что электроотрицательный атом хлора с большой негативной областью в *транс*-положении по сравнению с *цис*-положением, может проявлять электростатическое сопротивление к приближению негативного иона, вследствие чего активность соединения в *цис*-положении в реакциях замещения больше, чем в *транс*-изомера.

Полученные результаты показывают, что реакционная способность галогенидов аллильного типа, способных к аллильной перегруппировке, зависит не только от природы заместителей при двойной связи, но также контролируется стерическим фактором [19].

С целью выявления относительной реакционной способности хлоридов аллильного типа, имеющих γ -заместители (*транс*-1-хлор-2-бутен, *транс*-1-фенил-3-хлор-1-пропен, 3-хлор-1-пропен, *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропены), в реакции нуклеофильного замещения 2-метил-3-бутин-2-олом изучены кинетические закономерности этих реакций. Для реакции аллилхлоридов (*транс*-1-хлор-2-бутен, *транс*-1-фенил-3-хлор-1-пропен, 3-хлор-1-пропен) со спиртом (диметилэтинилкарбинол) подобраны условия, в которых исключалась возможность протекания вторичной реакции гидролиза аллилхлоридов (рН 7-9 (2-метил-3-бутин-2-ола) равно 1:1). При этом установлено, что при прочих равных условиях с увеличением температуры от 35 до 55°C выход целевого продукта возрастает от 5 до 88%. Найдено, что при синтезе метиленразделенных ениновых спиртов (61б, 63б, 64б) оптимальными условиями реакции являя-

ются: температура 50°C, продолжительность 10 ч. Изученные реакции замещения удовлетворительно описываются кинетическим уравнением второго порядка.

Полученные результаты показывают, что реакционная способность галогенидов аллильного типа, способных к аллильной перегруппировке, зависит не только от природы заместителей при двойной связи, но также контролируется стерическим фактором. Из полученных кинетических данных выявлено активность аллилхлоридов в следующем ряду: $C_6H_5CH=CHCH_2Cl > CH_3CH=CHCH_2Cl > CH_2=CHCH_2Cl > CHCl=CHCH_2Cl$

Полученные данные показывают, что замещение атомов водорода у первого углеродного атома на фенильный или метильный радикал вызывает заметное увеличение реакционной способности аллилхлоридов. Эффект атома хлора в этом положении проявляется очень слабо. Это указывает на то, что фенильная группа имеет больший активирующий эффект, чем атом хлора в том же положении. Изменение активности аллилхлоридов (*транс*-1-хлор-2-бутен, *транс*-1-фенил-3-хлор-1-пропен, 3-хлор-1-пропен, *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропены) при нуклеофильном замещении аллильного карбокатиона карбанионами 2-метил-3-бутин-2-ола обусловлено как стерическими, так и индуктивными эффектами заместителей (таблица 1).

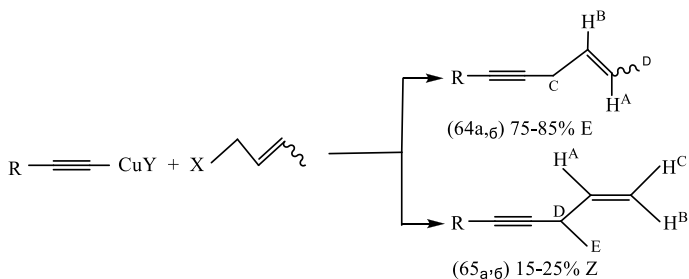
Таблица 1

Кинетические параметры реакции взаимодействия аллилхлоридов (*транс*-1-хлор-2-бутен, *транс*-1-фенил-3-хлор-1-пропен, 3-хлор-1-пропен, *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропены) с диметилэтинилкар-бинолом

| № соединения | ΔE_A кДж/моль | ΔH^\ddagger кДж/моль | $-\Delta S^\ddagger$ Дж/ (моль·град) | ΔG^\ddagger кДж/моль |
|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| <i>транс</i> -1-хлор-2-бутен | 15.86 | 61.1 | 118.05 | 98.66 |
| <i>транс</i> -1-фенил-3-хлор-1-пропен | 19.86 | 77.84 | 60.39 | 97.05 |
| 3-хлор-1-пропен | 14.87 | 56.95 | 134.14 | 99.63 |
| <i>цис</i> -1,3-дихлорпропен | 13.71 | 52.09 | 150.8 | 100.1 |

Проведенные исследования также показали, что эффект заместителей в γ -положении у хлоридов аллильного типа с разной геометрической конфигурацией является более сложным, чем в случае заместителей в β -положении.

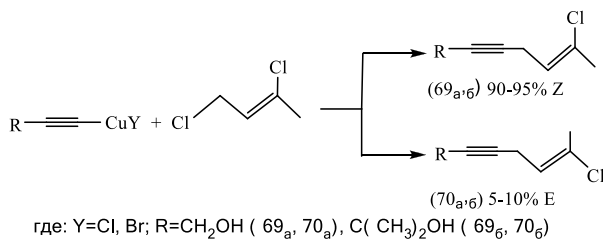
Осуществлено [1, 10] кросс-сочетание кротилгалогенидов с гетерокупратами $[R-C\equiv C-CuY]$ (диметилформаидная среда, CuY , K_2CO_3 и ТЭА) и показано, что реакция монозамещенных ацетиленидов меди с кротилгалогенидами приводит к образованию двух региоизомерных продуктов (64а,б, 65а,б) с общим выходом 70-80% по схеме:



где: $X=Y=Cl, Br$; $R=CH_2OH$ (64а, 65а), $C(CH_3)_2OH$ (64б, 65б)

Установлено, что скорость реакции кросс-сочетания гетерокупратов зависит от природы галогена в кротилгалогениде. При этом кротилбромид реагирует гораздо быстрее, чем хлорид, соотношение изомеров практически не изменяется. Следует также отметить, что реакция гетерокупратов с кротилгалогенидами протекает стереоселективно с сохранением E-конфигурации аллильного фрагмента, а содержание Z-изомера во всех случаях было ниже.

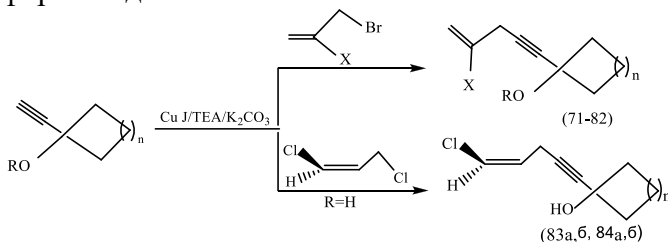
Наилучшие результаты регио- и стереоселективности были достигнуты при кросс-сочетании гетерокупратов с 1,3-дихлорбутеном-2. Этот аллильный галогенид содержит нерекционноспособный винильный галоген и относительно малореакционноспособный аллильный галоген. Поэтому при попытке проведения реакции в отсутствие йодид-иона 1,3-дихлорбутен-2 реагировал чрезвычайно медленно. Поскольку в наших условиях присутствует йодид-ион, реакция заканчивается за 1-1,5 часа с образованием изомеров (69а, 70а) и (69б, 70б):



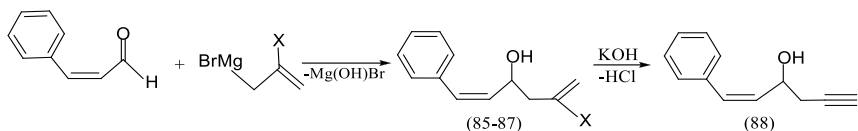
В этом случае наблюдается высокая региоселективность. Реакция протекает *Z*-стереоселективно, содержание *E*-изомера в полученном продукте не превышает 10%. При этом следует отметить, что этот способ может быть рекомендован для препаративного синтеза 1,4-енинов с высоким выходом.

По нашему мнению, взаимодействие гетерокупратов с различными аллилгалогенидами является удобным методом для стерео- и регионаправленного синтеза 1,4-ениновых соединений. Поскольку тройная связь в этих соединениях легко может быть превращена в двойную *Z*- или *E*- конфигурации, это позволит получить аналоги природных феромонов, содержащих 1,4-диеновый фрагмент.

Были разработаны [78, 84, 86, 90] методы получения аллил-ацетиленовых соединений циклопентанового и циклогексанового рядов (71-82, 83а,б, 84а,б) на основе реакции монозамещенных ацетиленовых соединений циклопентанового и циклогексанового рядов с алкилгалогенидами (аллилбромид, метилаллилбромид, 2-хлор-3-бромпропен, 1,3-*цис*- и 1,3-*транс*-дихлорпропены) в присутствии каталитических систем, состоящих из полуиодистой меди, триэтиламина и поташа в среде диметилформамида.

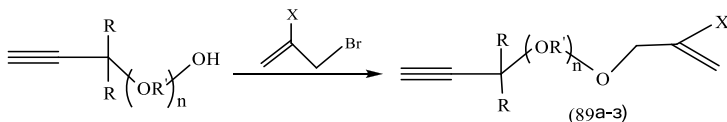


При взаимодействии непредельных альдегидов, содержащих фенильный радикал, с магниевыми производными 2-замещенных аллил-бромидов образуются диеновые спирты ароматического ряда (85-87), которые в дальнейшем хлорзамещенное производное (87), подвергается дегидрохлорированию в присутствии едкого калия и образуется изолированный ениновый спирт с фенильным радикалом (88) [92]:



где: X=H (85), CH₃ (86), Cl (87)

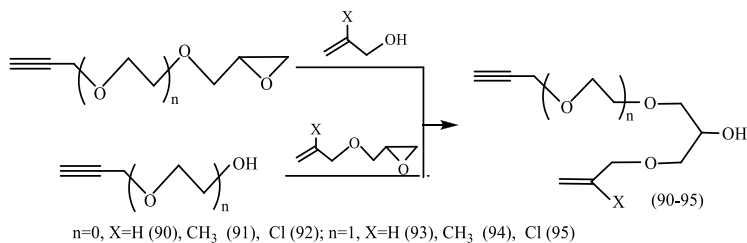
Установлено [24, 49], что спирты ацетиленового ряда в условиях межфазного катализа легко вступают в реакцию с аллилбромидом, 2,3-дихлор- и дибромпропенами, с образованием соответствующих эфиров (89а-з) содержащих в своем составе одновременно аллильную и пропаргильную группы:



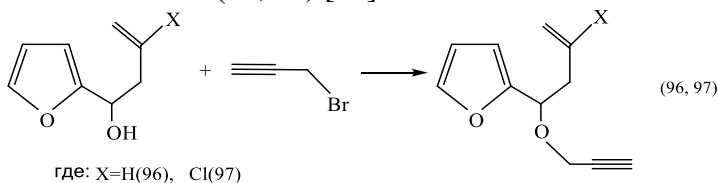
97: n=0, R=H, X=Cl (а); n=1, R=H, R'=OCH₂CH₂, X=Cl (б); R=H, R'=OCH₂CH₂CH₂CH₂, X=H (в), Cl (г), Br (д); n=0, R=CH₃ (и); n=1, R=CH₃, R'=OCH₂CH₂ (ж); R'=OCH₂CH₂CH₂CH₂ (з).

Выходы диэфиров (89а-з) составляют 75-85%.

Установлено [50], что при взаимодействии пропаргил-глицидиловых эфиров (2б,в) с аллиловыми спиртами в присутствии эфирата трехфтористого бора при 50°С образуются несопряженные ениновые эфироспирты (90-95) с выходами 70-85%. Ениновые эфироспирты также образуются при взаимодействии монозамещенных ацетиленовых спиртов (1, 2а) с эпоксидными соединениями аллилового ряда в присутствии VF₃·OEt₂ с выходами 70-80%:



Взаимодействие непредельных спиртов фуранового ряда с пропаргилбромидом проведено в присутствии водного раствора гидроксида натрия и ТЭБАХ при 50-60°С. В результате реакции этерификации получены соответствующие фураны с двойными и тройными связями (96, 97) [72].



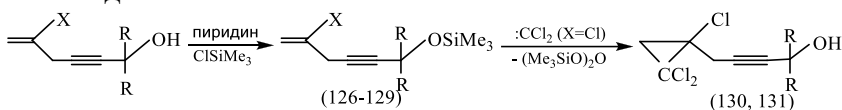
Строение синтезированных эфироспиртов (96, 97) подтверждено с помощью данными ИК- и ЯМР ¹H- спектров и встречным синтезом.

3. Химические превращения несопряженных енинов

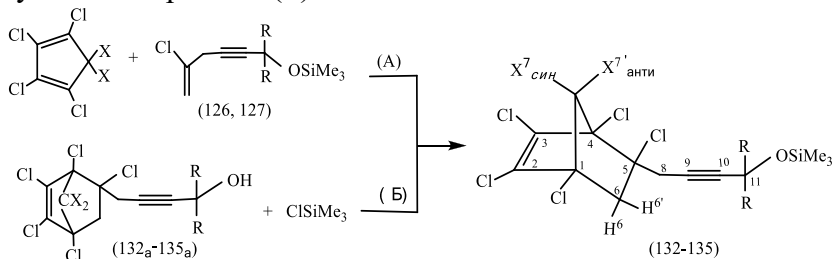
Изучены некоторые химические свойства 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов в реакциях этерификации, гидросилилирования и окисления.

Установлено [9, 32], что хлор(бром)содержащие аллилацетиленовые спирты вступают в реакцию этерификации с окисью этилена в присутствии эфирата трехфтористого бора, образуя при этом соответствующие хлор(бром)содержащие эфироспирты (98-101) с выходом 60-70%. Показано, что при взаимодействии галоген-содержащих эфироспиртов (98-101) с борной кислотой в среде бензола образуются с выходами 75-85% соответствующие хлор-(бром)содержащие ненасыщенные эфиры борной кислоты (102-105):

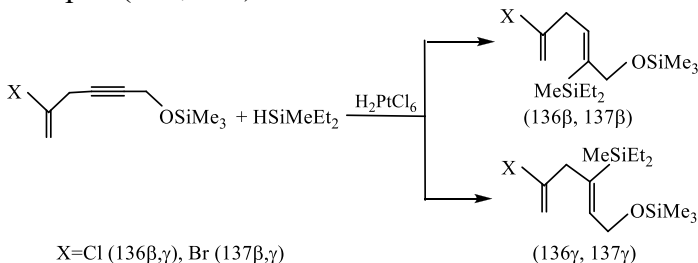
Установлено [8], что 2-хлор(бром)замещенные аллилацетиленовые спирты реагируют с триметилхлорсиланом в присутствии пиридина в среде диэтилового эфира с образованием соответствующих силоксиэфиров (126-129). Синтезированные 2-хлорзамещенные аллилацетиленовые силоксиэфиры (126, 127) вступают в [2+1]-циклоприсоединение по двойной связи в условиях межфазного катализа (триэтилбензиламмоний хлористый, 50%-ный NaOH, хлороформ, 20-25°C). Следует отметить, что в ходе реакции, наряду с дихлорциклопропанированием, происходит также расщепление Si-O связи, в результате чего образуются 1,2,2-трихлорциклопропаны, содержащие в боковой цепи ацетиленовую связь и гидроксильную группу (130, 131), и гексаметилдисилоксан.



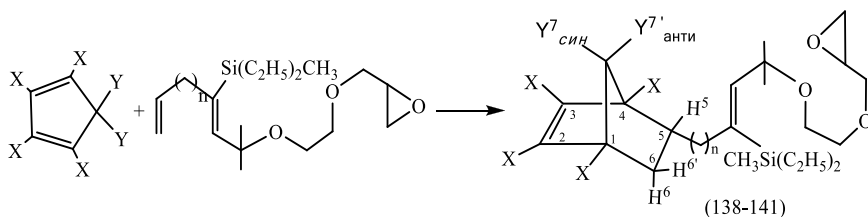
Установлено, что силоксиэфиры аллилацетиленовых спиртов (126, 127) вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с полихлорциклопентадиеном (гексахлор- и 5,5-диметокситетрахлор-циклопентадиенами) по двойной связи с образованием соответствующих полихлорбициклических аддуктов (132-135), содержащих в боковой цепи ацетиленовую связь и силоксиэфирную группу (А). Соединения (132-135) также образуются путем взаимодействия полихлорбициклических ацетиленовых спиртов (132а-135а), с триметилхлорсиланом в присутствии пиридина (Б):



Гидросилилирование галогенсодержащего аллилацетиленового силоксиэфира (126, 127) метилдиэтилсиланом в присутствии катализатора Спайера в среде бензола протекает по тройной связи с образованием смеси β - и γ -изомеров (136, 137):



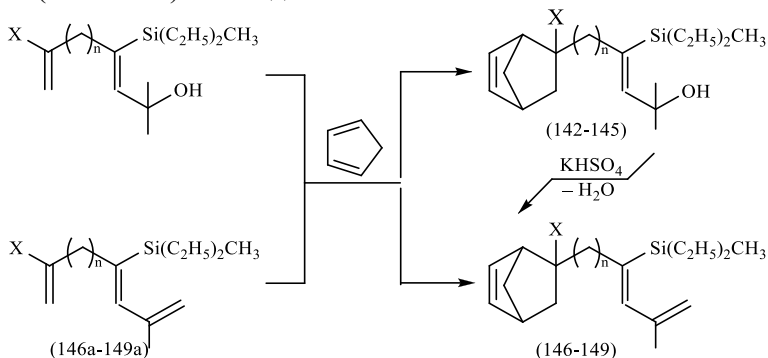
Исследование показало [18, 33, 34], что кремнийсодержащие эпоксидные соединения 1,3- и 1,4-диенового рядов вступают в реакцию диенового синтеза с полихлорциклопентадиенами (ГХЦПД и 5,5-ДМТХЦПД) (120-130°C, 10 часов) за счет концевой двойной связи с образованием соответствующих кремнийсодержащих бициклических аддуктов (138-141) по схеме:



$n=0$, X=Y=Cl (138), X=Cl, Y=OCH₃ (139); $n=1$, X=Y=Cl (140), X=Cl, Y=OCH₃ (141)

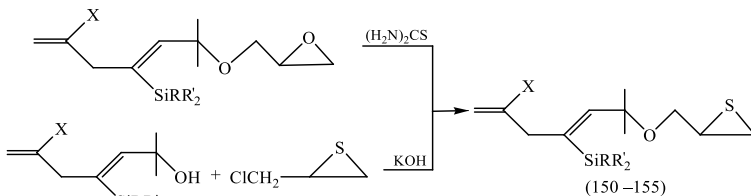
Проверено возможность введения в диеновой конденсации синтезированных кремнийсодержащих спиртов диенового ряда. Показано, что диеновые спирты и триены, содержащие силильный заместитель в γ -положении к спиртовой группе, вступают в диеновую конденсацию с циклопентадиеном при 180-185°C по концевой двойной связи с образованием аддуктов (142-145) с выходом 75-85%. Полученные кремнийсодержащие бициклические спирты (142-145) вступают в реакции дегидратации в присутствии KHSO₄ и образуются соответствующие кремнийсодержащие диены бициклопентенового ряда (146-149) (выходы 70-80%), которые получены также на основе

реакции диеновой конденсации ЦПД с кремнийсодержащими триенами (146а-149а) с выходами 70-88%:



$n = 0, X = H$ (142, 146), Cl (143, 147); $n = 1, X = H$ (144, 148), Cl (145, 149)

С целью получения тиранов (150-155) проведено реакция взаимодействие 1,4-диеновых кремнийорганических оксиранов с тиомочевиной в среде метанола при 60-65°C. Синтезированные кремнийсодержащие тираны (150-155) оказались высокореакцион-носпособными и легко взаимодействуют с нуклеофильными реагентами с раскрытием тиранового кольца [20].

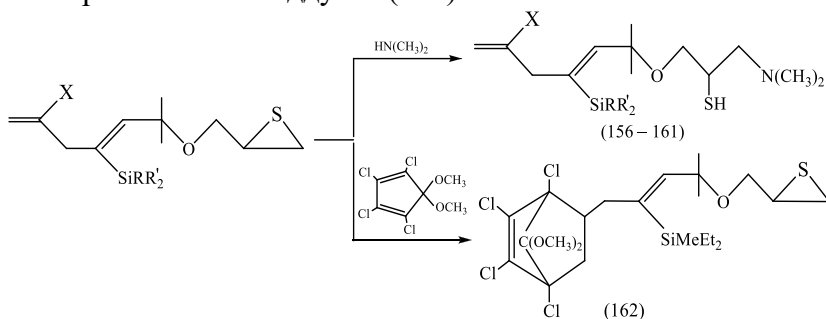


$X = H, R = CH_3, R' = C_2H_5$ (150); $R = R' = OC_2H_5$ (151); $R = R' = C_2H_5$ (152); $X = Cl, R = CH_3, R' = C_2H_5$ (153); $R = R' = OC_2H_5$ (154); $R = R' = C_2H_5$ (155).

Индивидуальность синтезированных соединений (150-155) определена методами ТСХ и ГЖХ, а строение их подтверждено данными ИК- и ЯМР ¹H- спектров, а также встречным синтезом – конденсации 1-хлор-2,3-эпителипропана с кремнийсодержащими 1,4-диеновыми γ-спиртами (относительно кремния).

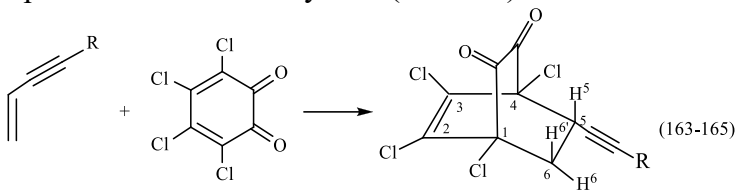
Кремнийсодержащие тираны (156-161) оказались высокореак-ционноспособными и легко взаимодействуют с

нуклеофильными реагентами с раскрытием тиранового кольца. Показано, что реакции с диметиламином протекают при 50°C с образованием кремний- и серусодержащих аминспиртов (156-161) с выходами 60-68%. Непредельный кремнийсодержащий тиран вступает в реакцию диеновой конденсации с 5,5-диметокситетрахлорцикло-пентадиеном за счет концевой двойной связи с образованием соответствующего полихлорбициклического серусодержащего кремнийорганического аддукта (162) по схеме:



X = H, R = CH₃, R' = C₂H₅ (156); R = R' = OC₂H₅ (157); R = R' = C₂H₅ (158);
X = Cl, R = CH₃, R' = C₂H₅ (159); R = R' = OC₂H₅ (160); R = R' = C₂H₅ (161);

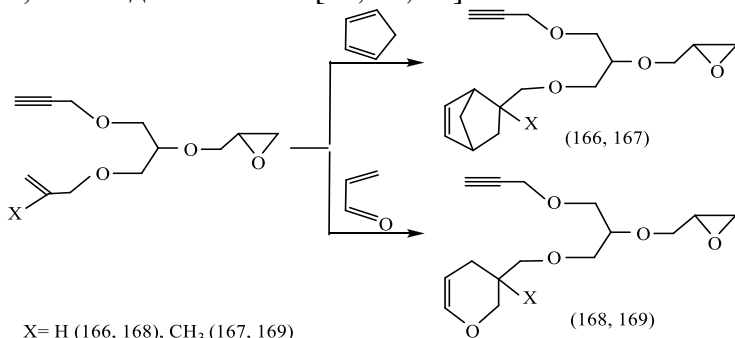
Показано [28], что несопряженные ениновые соединения вступают в реакции диеновой конденсации с тетрачлорбензохинонам (ТХБХ) в среде толуола при 108-110°C по двойной углерод-углеродной связи с образованием соответствующих полихлорбициклических аддуктов (163-165) по схеме:



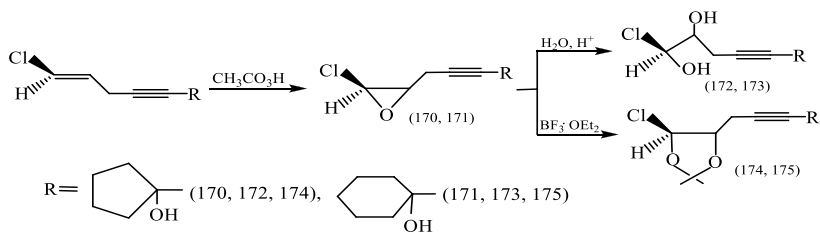
где: R = H (163), C(CH₃)₂OH (164); C(CH₃)₂OCH₂CH₂CH₂ (165)

Ениновые эпоксины вступают в реакцию диеновому синтезу с циклопентадиеном при 180-190°C и в гетеродиеновую конденсацию с акролеином при 175-180°C по двойной связи с образованием дигидропиранов (166, 167) и бициклопентенов

(168, 169) с терминальной ацетиленовой связью и эпоксидной группой, с выходами 50-65% [34, 50, 55]:

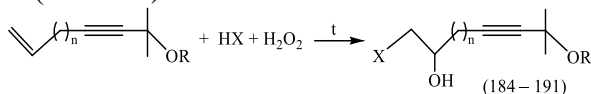


Установлено [84, 90], что при эпоксидировании аллилацетиленовых спиртов циклического ряда (83а, 84а) с помощью пероксиуксусной кислоты образуются соответствующие эпоксиды (170, 171) с выходами 78-80%, которые в присутствии 10%-ного водного раствора серной кислоты гидролизуются образованием трехатомных спиртов ацетиленового ряда (172, 173). Синтезированные эпоксиды (170, 171) легко вступают в реакцию ацетоном с участием оксирана-нового цикла (при комнатной температуре в присутствии BF₃·OEt₂), образуя соответствующие практически важные 1,3-диоксоланы (174, 175) по схеме:



Нами исследовано [30] гипогалогенирование винил- и аллилацетиленовых спиртов и их эфиров, а также химических превращений образующихся галогенгидринов с целью получения новых функционально замещенных производных, в частности, оксиранов ацетиленового ряда. Установлено, что винил-, аллилэтинилдиметилкарбинолы и их метиловые эфиры гладко реагируют при 303-328K с HOHlg в момент их образования (*in situ*) в индуцированной системе HCl(HBr)+ H₂O₂ и образуются

соединений (176-183).



где: $n = 0$, $X = \text{Cl}$, $R = \text{H}$ (184), CH_3 (185); $X = \text{Br}$, $R = \text{H}$ (186), CH_3 (187);
 $n = 1$, $X = \text{Cl}$, $R = \text{H}$ (188), CH_3 (189); $X = \text{Br}$, $R = \text{H}$ (190), CH_3 (191)

Для определения относительной реакционной способности винил- и аллилацетиленовых спиртов и их метиловых эфиров в реакциях индуцированного гипогалогенирования и нахождения оптимальных условий процесса получения галогенгидринов было изучено влияние различных параметров на выходы хлор(бром)-гидринов (176-183). В результате опытов было установлено, что выход хлор(бром)гидринов зависит от температуры и от концентрации галогенводородных кислот (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Влияние температуры на выход галогенгидринов ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$) $R:\text{HX}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1.2:1.2$, концентрация растворов гало-генводородных кислоты: $\text{HCl} - 10\%$; $\text{HBr} - 6.0\%$, продолжительность реакции = 7.5 ч., скорость подачи $\text{H}_2\text{O}_2 - 10 \text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}$).

| Температура, К | Выход, %, и номера галогенгидринов | | | | | | | |
|----------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 |
| 303 | 72.3 | 77.6 | 68.8 | 71.2 | 76.8 | 81.4 | 74.5 | 77.7 |
| 313 | 88.5 | 90.3 | 85.7 | 89.3 | 92.5 | 93.5 | 90.6 | 91.6 |
| 318 | 92.6 | 92.8 | 90.6 | 90.8 | 95.4 | 94.3 | 92.5 | 92.8 |
| 328 | 94.3 | 93.4 | 92.8 | 92.5 | 96.3 | 95.2 | 94.3 | 94.1 |

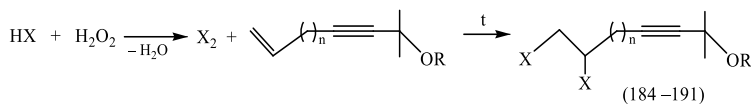
Показано, что с повышением температуры от 303 до 328 К выход хлор- и бромгидринов увеличивается на 13-16%. Направление реакций и выход галогенгидринов существенно зависит от концентрации применяемых кислот (HCl , HBr). Так как достаточно высокий выход хлоргидринов (до 94%) обеспечивается в случае применения 6-10%-ного водного раствора хлористоводородной кислоты. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты в интервале 15-35 мас.% наблюдается снижение выхода хлоргидринов до 38.6 мас.%.

Таблица 3

Зависимость выхода хлоргидриненинов от концентрации хлористоводородной кислоты $(\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{R}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2 = 0.2:0.2.2:0.24$, температура 313К, скорость подачи $\text{H}_2\text{O}_2-10 \text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}$, продолжительность реакции - 8 ч)

| № соединения | Выход, %, от концентрации HCl кислоты | | | | |
|--------------|---------------------------------------|------|------|------|------|
| | 6.0% | 10% | 15% | 25% | 36% |
| 176 | 78.6 | 89.6 | 67.5 | 50.6 | 44.3 |
| 177 | 75.2 | 90.3 | 64.6 | 48.2 | 39.6 |
| 180 | 80.5 | 85.7 | 72.8 | 65.7 | 50.5 |
| 181 | 77.4 | 89.3 | 68.7 | 52.6 | 46.7 |

Аналогичные результаты получены в случае применения растворов бромистоводородной кислоты. Высокий выход бромгидринов обеспечивается применением 6%-ного раствора HBr. Увеличение указанной концентрации выше 6% приводит к снижению выхода бромгидринов до 43.5 мас.%, что, по-видимому, связано с интенсификацией реакции образования молекулярного галогена (Cl_2 или Br_2). Электрофильное присоединение последних к двойной связи винил- и аллилацетиленовой части молекулы приводит к образованию дихлор- или дибромпроизводных ацетиленового ряда. Действительно, при использовании 36%-ного раствора HCl и 43%-ного раствора HBr кислоты, нами обнаружено образование дигалогенпроизводных (184-191) по схеме:



где: $n = 0$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{H}$ (184), CH_3 (185); $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{H}$ (186), CH_3 (187);
 $n = 1$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{H}$ (188), CH_3 (189); $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{H}$ (190), CH_3 (191)

С целью выявления электронных факторов, определяющих реакционную способность сопряженных и несопряженных енинов в реакции присоединения HОCl или HОBr к двойной связи, изучена кинетика реакции и определены кинетические

параметры. Константы скорости реакции рассчитывали, используя кинети-ческие уравнения для бимолекулярных реакций. Зависимость для всех енинов между логарифмами констант скоростей реакции и обратной температурой описывается для изученной серии реакций уравнением Аррениуса (табл. 4 и 5).

Таблица 4

Значения констант скоростей реакции гипогалогенирования енинов (184а-187а)

| № соедине ния | К·10 ³ л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ , при температуре, К | | | |
|------------------|--|-------|-------|-------|
| | 303 | 313 | 318 | 328 |
| 184 | 1.594 | 3.513 | 4.878 | 9.297 |
| 185 | 1.968 | 4.527 | 6.114 | 12.02 |
| 186 | 1.168 | 1.967 | 3.323 | 6.036 |
| 187 | 1.693 | 2.91 | 5.784 | 8.44 |

Таблица 5

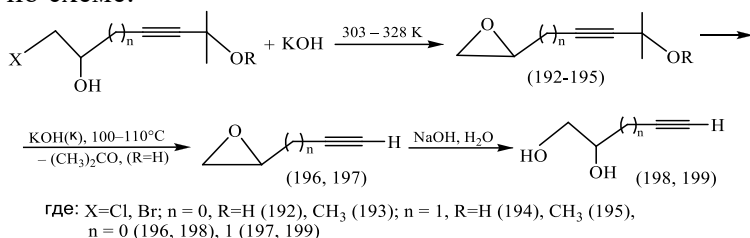
Значения активационных параметров реакции гипогалогенирования енинов (184а-187а)

| № сое дине ния | Е, кДж· моль ⁻¹ | -ΔS [#] , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹ | ΔH [#] , кДж·моль ⁻¹ | ΔG [#] , кДж·моль ⁻¹ |
|----------------------|-------------------------------|--|---|---|
| 184 | 62.0 | 185.3 | 61.4 | 117.5 |
| 185 | 59.3 | 188.1 | 58.6 | 115.6 |
| 186 | 53.5 | 183.9 | 52.8 | 108.5 |
| 187 | 54.3 | 182.6 | 53.7 | 109 |

С повышением температуры от 303 до 328К константы скорос-ти образование хлоргидрина ацетиленов в каждом конкретном случае возрастают. Вычисленные значения энергий активации для винилэтинил- и аллилэтинилдиметилкарбинолов составляет 62.0 и 59.3 кДж·моль⁻¹, а для их метиловых эфиров 53.5 и 54.3 кДж·моль⁻¹, соответственно. Согласно значению энтропии активации можно сказать, что переходное состояние в случае ОН– (σ 1.39) заместителя более упорядоченное, нежели чем в случае СН₃О– (σ 1.79) заместителя. Снижение значения

энергии активации ениновых углеводов с CH_3O -заместителями компенсируется уменьшением значения энтропии активации. Таким образом, сравнение численных значений констант скоростей и термодинамических параметров показывает, что аллилэтинилдиметилкарбинол и его метиловый эфир более реакционноспособны, чем их винилацетиленовые аналоги.

Как известно, наиболее распространенным способом получения моно- и диэпоксидов является окисление субстратов пероксикислотами. Однако анализы показывают, что введение второго или третьего эпоксидного кольца в молекулу, содержащую ацетиленовый фрагмент, часто протекает с осложнениями и целевой продукт реакции образуется с очень низким выходом. Установлено, что как хлор- (176, 177, 180, 181), так и бромгидрины ацетиленового ряда (178, 179, 182, 183) легко дегидрогалогенируются в присутствии порошкообразного едкого калия, образуя при этом соответствующие оксираны (192-195) (85-97%). Показано, что эпоксиэтинилкарбинолы (192, 194) в присутствии порошкообразного едкого калия по обратной реакции Фаворского, сопровождающейся отщеплением ацетона, легко превращаются в терминальные эпоксиацетилены (196, 197). Омыление оксиранов с терминальными ацетиленовыми связями (196, 197) водным раствором щелочи приводит к образованию с выходом 85-89% соответствующих диолов (198, 199) по схеме:



С повышением температуры от 303 до 318К выход оксиранов в каждом конкретном случае увеличивается и достигает 91.3 (192), 95 (193), 96.3 (194) и 97.4% (195) соответственно (таблица 6). Дальнейшее повышение температуры выше 318 К нецеле-

сообразно, т.к. процесс дегидрогалогенирования галогенгидринов сопровождается раскрытием эпоксидного кольца (осмолением продуктов), что приводит к снижению выхода эпоксицианов.

Таблица 6

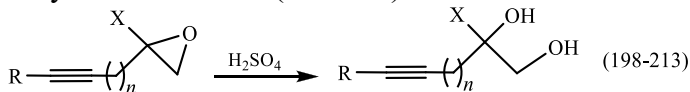
Зависимость выхода эпоксидов ацетиленового ряда от температуры

| № соединения | Выход эпоксидов, мас.% при температуре, К | | | |
|--------------|---|------|------|------|
| | 303 | 313 | 318 | 328 |
| (192) | 70 | 90.1 | 91.3 | 82.2 |
| (193) | 68.5 | 96.7 | 95.0 | 84.3 |
| (194) | 72.5 | 85.5 | 96.3 | 85.6 |
| (195) | 71.8 | 89.8 | 97.4 | 88.5 |

Строение полученных оксиранов (192-195) подтверждено данными ИК- и ЯМР ^1H - спектров. Присутствие оксиранового цикла подтверждается наличием в их ИК- спектрах полос поглощения при 915, 3060 см^{-1} и в области 1260-1235 см^{-1} , обусловленных колебаниями С-Н-связей метиновой и метиленовой группы эпоксидного кольца. Дополнительно химическим путем, по известной методике для каждого продукта определено эпоксидное число: 192 (12.2), 193 (12.0), 194 (11.0), 195 (10.9). В спектрах ЯМР ^1H имеются дублет δ 2.5 м.д. и триплет δ 2.65 м.д., обусловленные геминальными протонами оксиранового цикла (2H, CH_2). Один из этих протонов, сигнал которого расположен в более сильном поле, взаимодействует с метиновым протоном оксиранового кольца (1H, OCH , 3.0 м.д.) с константой 3J 2.5 Гц, а второй с протоном того же кольца с константой 3J 5.0 Гц. При этом константа геминального спин-спинового взаимодействия по величине совпадает с большей из вицинальных констант (J_{gem} 5.0 Гц).

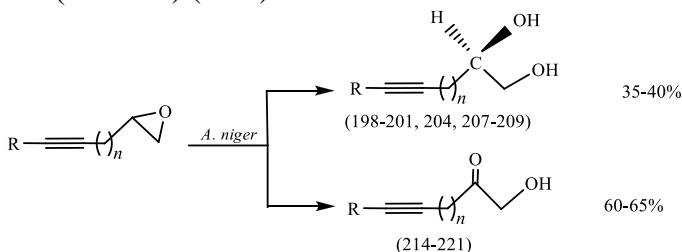
Нами осуществлен [42, 46, 47, 52, 60, 66, 67, 93] синтез гликолей ацетиленового ряда химическим и микробиологическим гидролизами соответствующих эпоксидных соединений ацетиленового ряда. Объектом исследования были монозамещенные ацетиленовые соединений

с эпоксидным циклом. Так в присутствии кислотных катализаторов и 10%-го водного раствора серной кислоты эпоксиды ацетиленовыми связями подвергаются гидролизу по оксирановому циклу, давая в качестве продуктов соответствующие гликоли (198-213) с высокими выходами:



n=0, X=R=H(198), C₂H₅(200), C₆H₅(201); R=H, X=CH₃ (202), Cl (203); R= CH₂=C(CH₃), X= H (204), CH₃ (205), Cl (206); n=1, X=R=H(199), C₂H₅(207), C₆H₅(208); R=H, X=CH₃ (209), Cl (210), R= CH₂=C(CH₃), X= H (211), CH₃ (212), Cl (213)

Проведенные микробиологические эксперименты показали, что штаммы из рядов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* осуществляют биогидролиз эпоксидных соединений. В результате скрининга, способных к биодegradации выделенных штаммов было показано, что максимальная степень биогидролиза наблюдалась у штамма *Aspergillus niger*. Полученные результаты являются примером препаративного метода гидролиза эпоксидов ацетиленового ряда с использованием микроорганизмов. Анализ продуктов биогидролиза эпоксидов хроматографическими и спектральными методами, свидетельствует, что *Aspergillus niger*, осуществляет биогидролиз эпоксидных соединений в двух направлениях с образованием гликолей (198-201, 204, 207-209) (40%) и кетоспиртов (214-221) (60%).

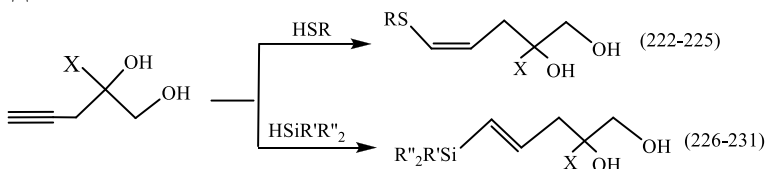


n=0, R=H (198, 214), C₂H₅ (200, 215), C₆H₅ (201, 216), CH₂=C(CH₃) (204, 217); n=1, R=H (199, 218), C₂H₅ (207, 219), C₆H₅ (208, 220), CH₂=C(CH₃) (209, 221)

Преимуществом микробиологического метода является одно-временное образование гликолей и кетоспиртов ацетиленового ряда, которые могут быть использованы как

синтоны в тонком органическом синтезе.

Синтезированные гликоли ацетиленового ряда (198, 202, 203) вступают в реакции тиолирования и гидросилилирования по ацетиленовой связи. Тиолирования гликолей (198, 202, 203) этил(или бутил)меркаптанами в присутствии каталитических количеств едкого калия при 60°C в спиртовой среде протекает в стерео-специфично, подчиняясь правилу "*транс*-присоединения" и приводит к образованию соответствующих гликолей 1,2-дизамещенных этиленов (или бутиленов) (222-225) с *цис*-конфигурацией выходами 65-70%. Реакция гидросилилирования гликолей (198, 202, 203) с триалкилсиланами протекает в присутствии ацетилацетонат-дикарбонила родия (или платинохлористоводородной кислоты) по терминальной ацетиленовой связи по правилу Фармера с образованием кремнийсодержащих гликолей по *транс*-строению (226-231) с выходами 70-80 %:

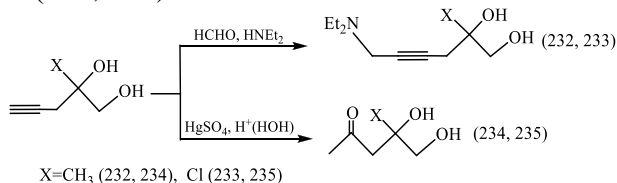


R=Et, X=H(222), CH₃(223); R=Bu, X=CH₃(224), Cl(225); X=H, R'=R''=Et(226), R'=R''=OEt(227); X=CH₃, R'=Me, R''=Et(228), R'=R''=Et(229), R'=R''=OEt(230); X=Cl, R'=Me, R''=Et(231)

Строение синтезированных соединений (222-231) установлено данными ИК- и ЯМР ¹H- спектров. Протекание реакции по терминальной ацетиленовой связи подтверждено отсутствием в их ИК- спектрах полосы поглощения, характерной для Н-С≡С фрагмента (2135 и 3300 см⁻¹). При этом в спектрах соединений (222-231) присутствуют полосы поглощения средней интенсивности при 626 см⁻¹ и в области 680-720 см⁻¹, характерные для валентных колебаний С-S связей и *цис*-СН=СН- группы. В ЯМР ¹H-спектрах соединений (222-231) имеются сигналы в виде двух дублетов при δ 6.46 и δ 5.58 м.д. с константной спин-спинового взаимодействия J=9 Гц протонов группы СН=СН-S с *цис*-строением. Протоны группы СН₃ и СН₂S проявляются в виде синглета при δ =1.23 и мультиплета при 2.85 м.д., соответственно.

В ИК-спектрах синтезированных кремнийсо-держущих непредельных гликолей (226-231) имеются полосы поглощения в области 1600-1650, 1090-1110, 770-790 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{Si}-\text{C}$ связей соответственно. Присутствие в их ИК-спектрах полосы в области 1295-1320 и 960-970 см^{-1} подтверждает образование *транс*-изомера. В ЯМР ^1H -спектрах соединений (226-231) идентифицированы сигналы двух протонов при двойной связи ($\text{C}=\text{C}$) с химическими сдвигами δ 4.80-4.95 м.д. и δ 5.50-5.65 м.д.. КССВ этих протонов которые равны 13.5-14 Гц, что связано с их *транс*-ориентацией.

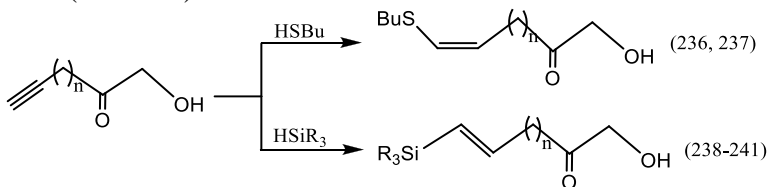
Монозамещенные ацетиленовые гликоли (209, 210) реагируют с формальдегидом и диэтиламино в условиях реакции Манниха, образуя соответствующие замещенные амины (232, 233), содержащие ацетиленовую и спиртовую группировки. При нагревании монозамещенных ацетиленовых гликолей (209, 210) по методу Кучерова в присутствии HgSO_4 в водно-кислой среде происходит гидратация тройной связи, и образуются кетогликоли (234, 235):



Для ускорения и облегчения реакции аминотетирования применялись соли одновалентной меди, взятые в каталитических количествах.

Реакция кетоспиртов (214, 218) с бутилмеркаптаном в присутствии каталитических количеств гидроксида калия при 60°C в спиртовой среде протекает стереоспецифично с образованием тиобутилзамещенных непредельных кетоспиртов с *цис*-конфигурацией (236, 237). В присутствии ацетилацетонатдикарбонила родия кетоспирты ацетиленового ряда (214, 218) вступают в реакцию гидросилилирования с триалкилсиланами (триэтил – и триэтокси-силаны) по терминальной ацетиленовой связи по правилу Фармера, образуя

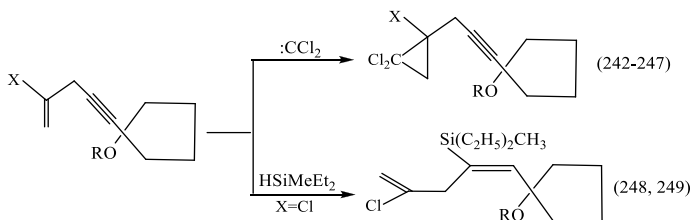
непредельные кремнийсодержащие кетоспирты по *транс*-строению (238-241):



$n=0$ (236), $R=Et$ (238), OEt (239); $n=1$ (237), $R=Et$ (240), OEt (241)

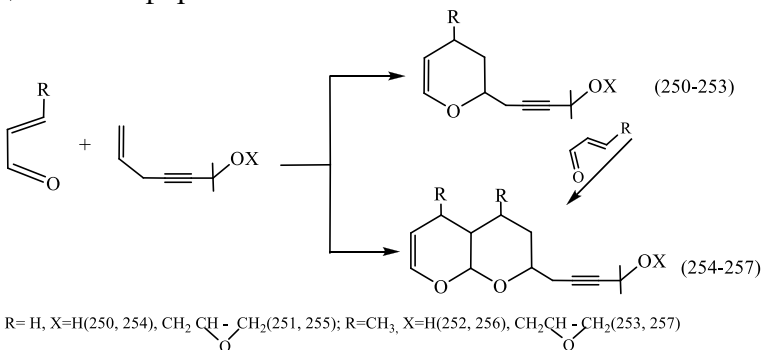
В ИК спектрах соединений (236, 237) присутствуют полосы поглощения средней интенсивности при 626 см^{-1} и в области $680\text{--}720\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний C-S связей и *цис*-CH=CH- группы. В ИК- спектрах соединений (238-241) идентифицированы валентные колебания CH=CH группы при 1625 см^{-1} и деформационные колебания при 986 см^{-1} , свидетельствующие о *транс*-структуре соединений. В спектрах ЯМР ^1H соединений (236, 237) имеются сигналы, характерные для протонов группы CH=CH-S с *цис*-строением, в виде двух дублетов при δ 6.46 и δ 5.58 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J = 9\text{ Гц}$. Протоны группы CH_3 и CH_2S проявляются в виде синглета при δ 1.23 и мультиплета при 2.85 м.д. соответственно.

Показано [78, 86], что аллилацетиленовые соединения циклопентанового ряда (71-76) вступают в реакции [2+1]-циклоприсоединения с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа (триэтилбензиламмоний хлористый, 50% NaOH, хлороформ, 20-25°C), образуя соответствующие циклопропаны (242-247). Проведена реакция гидросилилирования циклопентановых соединений аллилацетиленового ряда (73, 76) с метилдиэтилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты в среде бензола при 75-80°C и установлено, что реакция протекает по тройной СС связи с образованием кремнийсодержащих диеновых циклических соединений (248, 249) по схеме:



R=H, X=H(242), CH₃(243), Cl(244); R=CH₂CH₂CN, X=H(245), CH₃(246), Cl(247); R=H(248), CH₂CH₂CN(249)

Нами осуществлен [68, 71] синтез дигидропиранов ацетиленового ряда (250-257) на основе гетеродиеновой конденсации (при 175-180°C) α, β-непредельных альдегидов (акролеин и кротонный альдегид) с аллилэтинилдиметилкарбинол и его глицидиловым эфиром по схеме:

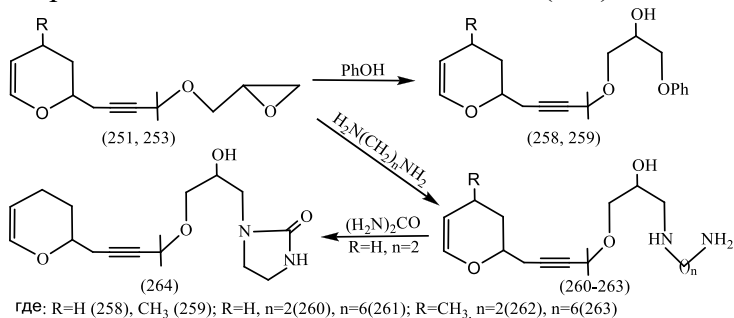


R=H, X=H(250, 254), CH₂CH(O)CH₂(251, 255); R=CH₃, X=H(252, 256), CH₂CH(O)CH₂(253, 257)

Установлено, что вовремя реакции наряду с *моно*-аддуктами (250-253) образуются также *бис*-аддукты (254-257), выходы которых зависят от условий реакции (соотношения реагирующих компонентов, продолжительности и температуры). В оптимальных условиях (мольное соотношение диена к диенофилу 1:1, продолжительность 5 часов), *моно*- и *бис*-аддукты получают с выходами 20-25% и 7-10% соответственно. При мольном соотношении 2:1 и продолжительности 10 часов, выходы составляют соответственно 5-10% и 30-35%.

Дигидропираны, содержащие в боковой цепи ацетиленовую связь и глицидиловую группу (251, 253) вступают в реакцию с фенолом и диаминами, образуя новые производные. Реакция с фенолом протекает при комнатной температуре, и образуются

соответствующие эфироспирты (258, 259) с хорошими выходами. Реакция глицидиловых эфиров (251, 253) с этилен- и гексилен-диаминами протекает при 50°C с трехкратным мольным избытком последнего по правилу Красуского с образованием диаминоспиртов (260-263). Диамин (260) вступает в реакцию конденсации с мочевиной при 175-180°C с выходом 90.6% с образованием 1,3-имидазолидин-2-он (264) по схеме:

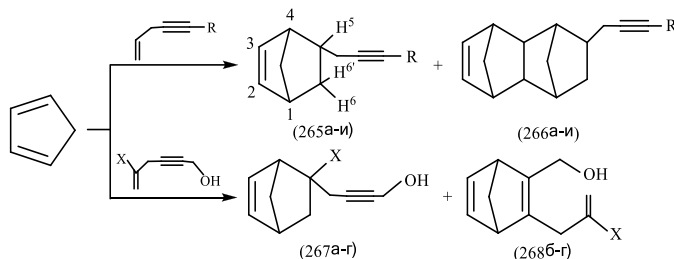


При этом следует отметить, что расщепление эпоксидного кольца в ходе реакции проходит в соответствии с правилом Красуского.

В ЯМР ¹H спектре соединений (264) идентифицированы сигналы в виде мультиплета при 3.27 м.д. (2H, CHCH₂N), 3.35-3.50 м.д. (5H, NCH₂CH₂N, OH) и синглетный сигнал при 5.60 м.д. (1H, NH).

С целью выявления взаимосвязи между донорно-акцепторными свойствами аддендов и факторами, определяющими их активность, нами изучены [11, 12, 31] диеновая конденсация цикlopentadiена (ЦПД) с аллилацетиленовыми диенофилами и 2-замещенными аллилацетиленами. Следует отметить, что наиболее активный диен (ЦПД) в отличие от 1.3-циклогексадиена образует не только нормальные аддукты (265а-и) диеновой конденсации, но и продукт присоединения второй молекулы (266а-и) диена (ЦПД). Увеличение степени замещения двойной связи (переход от аллилзамещенных к 2-замещенным продуктам) изменяет реакционную способность енина и требует для образования аддуктов по двойной связи более высокой температуры. Это

приводит к тому, что нарушается селективность протекания реакции по двойной связи и получаются смеси аддуктов по двойной (267а-г) и тройной (268б-г) связям. Соотношение продуктов реакции по двойной (267а-г) и тройной (268б-г) связям определялось на основании данных ТСХ- и ГЖХ-анализа. Содержание аддуктов (268б-г) составляет 20-25%, такое нарушение селективности, вероятно, объясняется наличием пространственных затруднений при образовании реакционного комплекса.



(265, 266), где: R = H(а), C(CH₃)₂OH(б), C(CH₃)₂OCH₃(в), C(CH₃)₂OSOCH₃(г), C(CH₃)₂OCH₂CH₂CN(д), C(CH₃)₂OCH₂CH₂OH(е), C(CH₃)₂OCH₂CH=CH₂(ж), C(CH₃)₂Cl(з), C(CH₃)₂Br(и); (267, 268), X=H(а), CH₃(б), Cl(в), Br(г)

Исследования показали, что циклопентадиен вступает в диеновую конденсацию с диенофилами региоселективно по двойной связи при нагревании (165-170°C), образуя наряду с моно-аддуктами (265а-и) и бис-аддукты (266а-и). Выход моно- и бис-аддуктов зависит от выбранных условий реакций. Установлено, что при эквимольном соотношении аддендов в течение 8 ч при 160-165°C образуется 75-80% би- (265а-и) и 8-10% тетрациклических (266а-и) аддуктов, а при двукратном избытке диена (ЦПД) в течение 20 ч (170-175°C) образуется 15-20% би- (265а-и) и 65-69.5% тетрациклических аддуктов (266а-и). Изучение диеновой конденсации 2-замещенных алилацетиленов с циклопентадиеном показало, что активность двойной связи зависит как от природы функциональных групп, так и от типа заместителей при двойной связи и изменяется в ряду: H>Br>Cl>CH₃. С целью выявления электронных факторов, определяющих реакцию присоединения к циклопентадиену, изучена кинетика реакции и определены термодинамические

параметры (таблица 7).

Таблица 7

Характеристика реакции диеновой конденсации циклопентадиена с аллилацетиленовыми диенофилами $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$

| R | E_A , кДж/ моль ⁻¹ | ΔH^\ddagger , кДж/ моль ⁻¹ | $-\Delta S^\ddagger$, Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹ | ΔG^\ddagger , кДж/ моль ⁻¹ |
|---|---------------------------------------|---|--|---|
| H | 20.5 | 13.8 | 278.1 | 109.3 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ | 19.3 | 16.0 | 266.2 | 106.4 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ | 17.4 | 17.8 | 243.5 | 103.1 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCOSCH}_3$ | 21.2 | 14.5 | 255.0 | 105.0 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ | 25.6 | 16.9 | 230.3 | 101.1 |

Из приведенных данных (табл. 7) видно, что все реакции характеризуются большими отрицательными величинами энтропии активации и небольшими величинами энергий активации, которые типичны для реакции Дильса – Альдера. При этом выявлено, что несмотря на то, что циклопентадиен активнее циклогексадиена, закономерности по влиянию функциональных групп остаются теми же. При качественном обсуждении реакционной способности молекул также часто ограничиваются рассмотрением взаимодействия НВМО (нижняя вакантная МО) одной реагирующей молекулы с ВЗМО (верхней занятой МО) другой реагирующей с ней молекулы. Усиление взаимодействия НВМО и ВЗМО способствует энергетической стабилизации переходного состояния, т. е. увеличению скорости реакции. В свою очередь, это взаимодействие обратно пропорционально разности энергий НВМО ($E^{\text{НВМО}}$) и ВЗМО ($E^{\text{ВЗМО}}$) и зависит от формы симметрии соответствующих МО. В этом свете, несомненно, было интересным провести анализ с позиций теории ВМО некоторых диенофилов (винилацетилена, аллилацетилена, 1,3-бутадиена, 1,4-пентадиена, аллилэтинилкарбинола, металлилэтинилкарбинола) в реакциях с циклопента- и циклогекса-диенами. С этой целью был проведен квантово-химический расчет этих молекул по методу MINDO-3, и определены энергетические уровни НВМО и ВЗМО диенов и

диенофилов (таблица 8).

Таблица 8

Характеристика энергетических уровней ВЗМО и НВМО некоторых диенов и диенофилов

| Соединение | ВЗМО, эВ | НВМО, эВ |
|---|----------|----------|
| Циклопентадиен | - 8.62 | 0.98 |
| Циклогексадиен | - 8.566 | 0.814 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CH}$ | - 9.261 | 1.466 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ | - 9.758 | 1.737 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$ | - 8.853 | 1.125 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ | - 9.526 | 1.695 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$ | - 9.420 | 0.811 |
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$ | - 9.656 | 1.286 |

Анализ данных, приведенных в табл. 8 позволяет прийти к следующим выводам: в молекулах аллилацетиленов этилено-вый фрагмент вносит большой вклад ВЗМО и реакция должна идти именно по этому фрагменту. При присоединении метильной группы к этиленовому фрагменту эти вклады уменьшаются, а вклады ацетиленового фрагмента возрастают, но все же остаются меньшими. Это подтверждает тот экспериментальный факт, что незамещенные аллилацетилены реагируют в качестве диенофилов по двойной связи с циклическими диенами, а замещенные в положении 2-аллилацетилены реагируют с образованием смеси аддуктов по двойной и тройной связям с преобладанием аддукта по двойной связи. В таблице 9 представлены разности ΔE между НВМО и ВЗМО перечисленных выше молекул и разности ΔE между НВМО диенов и диенофилов. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что диеновый синтез между вышеперечисленными диенофилами и циклопентадиеном протекает по типу «нейтрального» диенового синтеза (диен и диенофил могут выступать в роли ВЗМО и НВМО компонентов).

Таблица 9

Разности энергетических уровней НВМО и ВЗМО диенофилов (А) и некоторых диенов (Б)

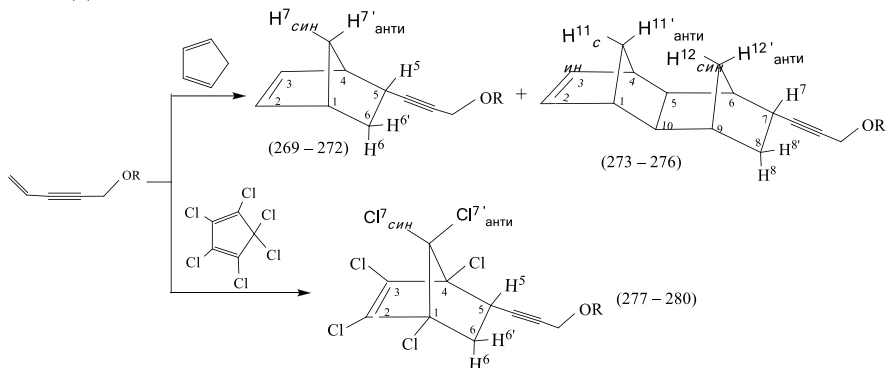
| Диенофилы (А) | Диены (Б) | $E_1 = E_A^{НВМО} - E_B^{ВЗМО}$ эВ | $E_2 = E_B^{НВМО} - E_A^{ВЗМО}$ эВ | $E_3 = E_A^{НВМО} - E_A^{ВЗМО}$ эВ | $E_4 = E_B^{НВМО} - E_B^{ВЗМО}$ эВ |
|---|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CH ₂ =CHC≡CH | C ₅ H ₆ ^a | 10.08 | 10.24 | 10.73 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ ^б | 10.03 | 10.07 | 10.73 | 9.38 |
| CH ₂ =CHCH ₂ C≡ CH | C ₅ H ₆ | 10.35 | 10.73 | 11.50 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ | 10.30 | 10.57 | 11.50 | 9.38 |
| CH ₂ =CHCH=C H ₂ | C ₅ H ₆ | 9.74 | 9.83 | 9.98 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ | 9.69 | 9.67 | 9.98 | 9.38 |
| CH ₂ =CHCH ₂ CH =CH ₂ | C ₅ H ₆ | 10.31 | 10.50 | 11.22 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ | 10.26 | 10.34 | 11.22 | 9.38 |
| CH ₂ =CHCH ₂ C≡ CCH ₂ OH | C ₅ H ₆ | 9.43 | 10.40 | 10.23 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ | 9.38 | 10.23 | 10.23 | 9.38 |
| CH ₂ =C(CH ₃)CH C≡CCH ₂ OH | C ₅ H ₆ | 9.90 | 10.63 | 10.94 | 9.59 |
| | C ₆ H ₈ | 9.85 | 10.47 | 10.94 | 9.38 |

*Примечание: ^aC₅H₆ -циклопентадиена, ^б C₆H₈-циклогексадиена

Следует отметить, что расстояние между 1,4-реакционными центрами в циклопентадиене меньше, чем в циклогексадиене, что уменьшает степень перекрывания атомных орбиталей в реакциях с участием последнего, и соответственно в этих реакциях вклад донорно-акцепторного взаимодействия в снижение энергетического барьера реакций будет меньше. С указанными рассуждениями согласуется меньшая активность циклогексадиена по сравнению с циклопентадиеном. Таким образом, при изучении реакции Дильса – Альдера диенов (ЦПД) и (ЦГД) с диенофилами аллилацетиленового ряда была обнаружена корреляция между выходами конечных продуктов реакции и положением граничных МО на шкале энергий. Этот результат свидетельствует, что для данной реакции определяющую роль играет орбитальное взаимодействие.

Проведенные исследования [4, 12, 53] показали, что ЦПД при нагревании (165-170°С) и мольном соотношении 1:1 вступает в диеновую конденсацию с диенофилами ацетиленового ряда

региоселективно по двойной связи винильной группы, образуя наряду с *моно*-аддуктами (269-272) и *бис*-аддукты (273-276), а ГХЦПД легко вступает в диеновую конденсацию с диенофилами винилацетиленового ряда при 95-100°C, образуя хлорированные бицикло[2.2.1]гепт-2-ены ацетиленового ряда (277-280) с выходами 65-80% по схеме:

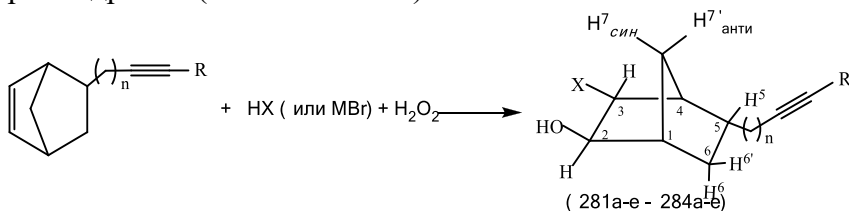


где: R = H (269, 273, 277), COCH₃ (270, 274, 278), CH₂CH₂CN (271, 275, 279), CH₂CH₂OH (272, 276, 280)

Установлено, что соотношение *моно*-(269-272) и *бис*-(273-276) аддуктов зависит от выбранных условий реакции: при эквимолярном соотношении ЦПД:винилацетиленовый спирт или его эфиры в течение 6 ч при 165-170°C образуются 75-81% *моно*-(269-272) и 6-9% *бис*-(273-276) аддуктов, а при соотношении ЦПД : винилацетиленовый спирт и его эфиры 2:1 в течение 12 ч при 165-170°C образуются 15-17% *моно*-(266-269) и 64-67% *бис*-(273-276) аддуктов. Структура аддуктов (277-280) подтверждена также данными спектроскопией ЯМР ¹H на основании значений констант спин-спиновых взаимодействий однотипных бициклических соединений [12, 15]. Найденные КССВ трех взаимодействующих протонов C⁶ H_{эндо}, C⁶ H_{экзо} и C⁵ H аддуктов (277-280) позволяют однозначно приписать заместителю *эндо*-конфигурацию (геминальная J_{6, 6'} = 12.5-12.7 Гц, вицинальная J_{5, 6} = 3.9-4.0 Гц). Совокупность спектральных данных подтверждает, что диеновая конденсация винил-ацетиленового спирта и его эфиров с ЦПД и ГХЦПД протекает региоселективно – исключительно по двойной связи винильной группы, а также стереохимически избирательно согласно правилу Альдера, с

образованием аддуктов (270-280) *эндо*-конфигурации.

Исследовано [36] реакция гипогалогенирования бицикло-гептенов, содержащих ацетиленовые фрагменты в боковой цепи, с использованием индуцированных HOCl и HOBr ее кинетические закономерности и превращения полученных галогенгидринов. Указанные соединения с HOCl или HOBr реагируют при 283-313 К в момент их образования в системе HCl (или HBr)– H_2O_2 или $\text{MBr}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}^+$ с образованием соответствующих хлор- и бромгидринов (281а-е – 284а-е).



где: X = Cl (281, 283), Br (282, 284); R = H (а), C (CH₃)₂OH (б), C (CH₃)₂OCH₃ (в), C (CH₃)₂OCH₂CH₂CN (г), C (CH₃)₂OCH₂CH₂OH (д), C (CH₃)₂OCOCH₃ (е);
 $n = 0$ (281а-е, 282а-е); 1 (283а-е, 284а-е). M = Na, K .

Для нахождения оптимальных условий синтеза хлор- и бромгидринов бициклогептенового ряда с ацетиленовыми связями в боковой цепи было изучено влияние различных параметров на ход процесса. Установлено, что выходы хлор-, бромгидринов зависят от температуры, концентрации галогеноводородных кислот и интенсивности перемешивания реакционной смеси. Так как ацетиленовые производные бициклогептенового ряда практически не растворяются в воде, реакция протекает в гетерофазной системе, т.е. образование HOCl и HOBr происходит в водной фазе, а гипогалогенирование – в органической фазе или на границе раздела фаз. По этой причине все опыты проводили при интенсивном перемешивании реакционной массы со скоростью вращения мешалки 600-700 об/мин. С повышением температуры от 10 до 40°C выход хлоргидринов увеличивается от 70.5 до 91.7%. При аналогичных условиях выход бромгидринов (282а-е, 284а-е) изменяется в интервале 72.3-96%.

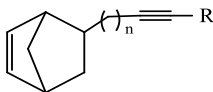
Выходы хлор- и бромгидринов (281а-е-284а-е) при $n=0$ (281а-

е, 282а-е) на 2-4% ниже, чем соединений (283а-е, 284а-е) при $n=1$. Направление реакции гипогалогенирования и выходы хлор- и бромгидринов (281а-е – 284а-е) существенно зависят от концентрации галогенводородных кислот. При использовании низкоконтрированных растворов HCl (от 10 до 15%) и HBr (от 6 до 10%) почти с количественным выходом образуются соответствующие хлор- и бромгидрины (281а-е–284а-е). С повышением концентрации кислот увеличивается выход побочных продуктов – дихлоридов и дибромидов соответственно. Вероятно, с увеличением концентрации соляной и бромводородной кислот в реакционной среде окисление их интенсифицируется, и образующиеся молекулярные галогены присоединяются к двойной связи бициклогептенового фрагмента с образованием дигалогенпроизводных.

С целью определения реакционной способности бициклогептенового фрагмента в реакции присоединения HOCl и HOBr в зависимости от положения и структуры ацетиленового фрагмента в боковой цепи были измерены кинетические параметры процесса бромгидринирования этих соединений. На основе данных ГЖХ по накоплению соответствующих бромгидринов были рассчитаны начальные скорости присоединения HOBr к двойной связи. Расчет скорости вели путем графического дифференцирования кривых, построенных в координатах выход продукта – время. Зависимость между логарифмами начальных скоростей реакции и обратной температурой для изученной серии реакции бициклогептенов с HOBr описывается уравнением Аррениуса (табл. 10). Начальные скорости и значения энергии активации для реакции образования бромгидринов норборненов, содержащих ацетиленовые связи в β -положении к циклу, выше, чем у их α -аналогов. Переходное состояние реакции в случае β -аналогов более упорядоченное, нежели у α -аналогов, о чем свидетельствуют значения энтропийного фактора. Сравнение начальных скоростей и параметров активации показывает, что α -ацетиленнорборнены менее реакционноспособны, чем их β -аналоги.

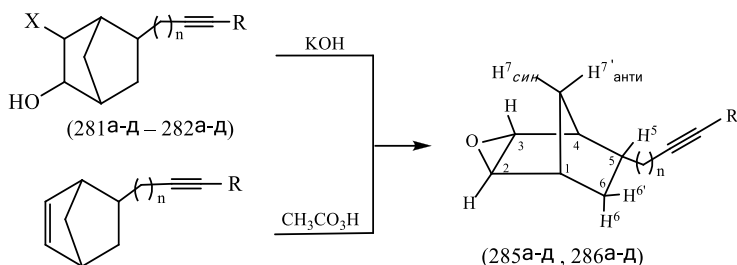
Таблица 10

Кинетические параметры реакции гипобромирования соединений



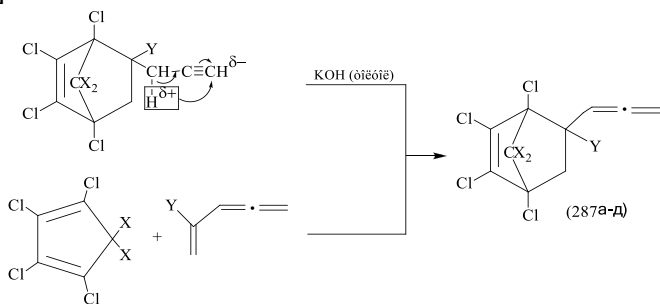
| n | R | Активационные параметры | | | |
|---|--|-------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | | E , кДж/ моль | ΔH^\ddagger , кДж/ моль | ΔS^\ddagger , Дж/ моль· град | ΔG^\ddagger , кДж/ моль |
| 0 | H | 28.6 | 28.0 | 65.3 | 47.8 |
| 1 | H | 33.9 | 33.2 | 75.5 | 56.1 |
| 0 | C(CH ₃) ₂ OH | 23.1 | 23.0 | 68.5 | 43.8 |
| 1 | C(CH ₃) ₂ OH | 30.0 | 29.4 | 72.0 | 51.2 |
| 0 | C(CH ₃) ₂ OCH ₃ | 30.3 | 29.6 | 72.0 | 51.4 |
| 1 | C(CH ₃) ₂ OCH ₃ | 24.6 | 24.0 | 66.4 | 44.1 |
| 0 | C(CH ₃) ₂ OCOCH ₃ | 25.2 | 24.6 | 66.9 | 44.9 |
| 1 | C(CH ₃) ₂ OCOCH ₃ | 34.7 | 34.1 | 76.3 | 57.2 |
| 0 | C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN | 23.3 | 22.6 | 69.4 | 43.6 |
| 1 | C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN | 30.3 | 29.4 | 71.9 | 51.2 |
| 0 | C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ OH | 21.5 | 20.6 | 61.5 | 39.2 |
| 1 | C(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₂ OH | 34.3 | 33.4 | 77.8 | 57.0 |

Установлено, что как хлор-, так и бромгидрины норборнанового ряда (281а-д–284а-д), содержащие в боковой цепи ацетиленовую связь и различные функциональные группы, легко дегидрогалогенируются в присутствии порошкообразного гидроксида калия, образуя при этом соответствующие эпоксиды (285а-д, 286а-д) с выходами 85-90%. Строение полученных эпоксидов (285а,б,г, 286а,б,г) также было доказано встречным синтезом: эпоксидированием соответствующих норборненов с помощью пероксиуксусной кислоты, выход целевых продуктов при этом составлял 78-80%.



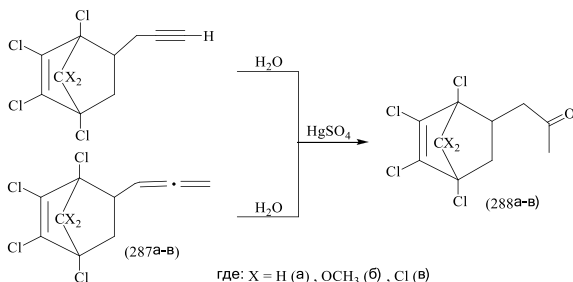
где: $n = 0$ (285а-д), 1 (286а-д)

При изучении синтетических возможностей полихлорбициклических аддуктов с ацетиленовой связью в боковой цепи были проведены реакции изомеризации и гидратации. Установлено, что синтезированные полихлорбициклические аддукты (ГХЦПД и 5,5-ДМТХЦПД) с терминальной ацетиленовой связью (в β -положении в боковой цепи) в присутствии порошкообразного КОН в толуоле при нагревании (до 100°C) превращаются в соответствующие алленовые соединения (287а-д) с выходами до 75–95%. Электроноотрицательные атомы хлора в бициклогептеновом радикале облегчают ацетилен–алленовую изомеризацию. С увеличением количества атомов хлора в бициклогептеновом фрагменте способность к ацетилен–алленовой изомеризации возрастает. Это подтверждается выходом полихлорбициклических алленов (27а-д), которые были получены также диеновой конденсацией полихлорциклических диенов с винилалленами (реакция протекает по винильной группе при 80 – 100°C) [6].



287; где: $Y = \text{H}$, Cl ; $Y = \text{H}$, $X = \text{H}$ (а), OCH_3 (б), Cl (в); $Y = \text{Cl}$, $X = \text{OCH}_3$ (г), Cl (д)

Путем гидратации полихлорбициклических монозамещенных ацетиленовых и алленовых (287а-в) соединений в условиях реакции Кучерова (при 80-85°С в течение 10 ч) были получены соответствующие полихлорбициклические кетоны (288а-в) с выходами 75-85%.

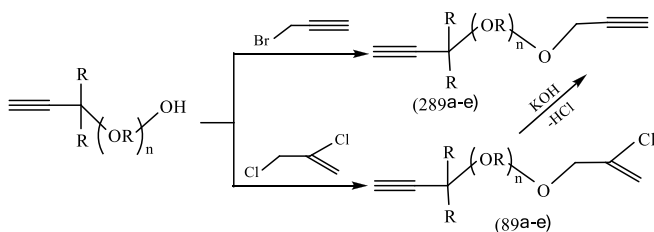


В спектре ЯМР ¹Н соединений (288а-в) не обнаружено сигналов протонов, характерных для концевой ацетиленовой и алленовой группы, но идентифицирован узкий синглет метильных протонов ацетильной группы с химическим сдвигом δ=1.98 м.д.. Метиленовые протоны, находящиеся в α-положении цикла, дают мультиплет при δ 2.0–2.3 м.д.

Таким образом, приведенные химические превращения позволяют получать труднодоступные аллены и кетоны полихлорбициклического ряда, которые могут быть успешно использованы в органическом синтезе для получения веществ новых классов.

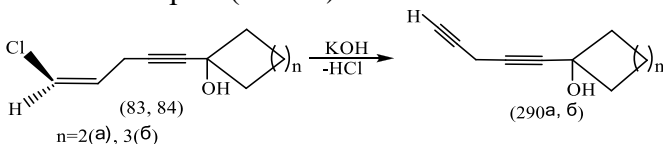
4. Синтез функциональных несопряженных диенов

Изучена реакция взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с пропаргилбромидом и 2,3-дихлорпропеном в присутствии водного раствора едкого натра и ТЭБАХ при 50-60°С. Реакция с пропаргилбромидом приводит к образованию эфиров с двумя терминальными ацетиленовыми связями (289а-е), а в случае 2,3-дихлорпропена образуются хлорсодержащие несопряженные аллилацетиленовые эфиры (89а-е). При их дальнейшем дегидрогалогенировании в присутствии едкого калия в среде этилового спирта (при 75-80°С) образуются также диацетиленовые эфиры (289а-е) по схеме [24, 49]:

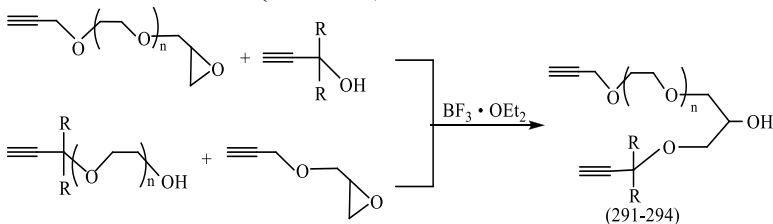


$n=0$, $\text{R}=\text{H}$ (89a, 289a); $n=1$, $\text{R}=\text{H}$, $\text{X}=\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (896, 2906); $\text{X}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (89b, 291b); $n=0$, $\text{R}=\text{CH}_3$ (89r), (292r); $n=1$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (89d, 293d); $\text{X}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (89e, 2949e).

Показано [78, 86], что синтезированные хлорзамещенные аллил-ацетиленовые спирты циклического ряда (83, 84) в присутствии избытка щелочи в изоамиловом спирте дегидрохлорируются и с выходом 80-85% образуются диацетиленовые спирты (290a.б):

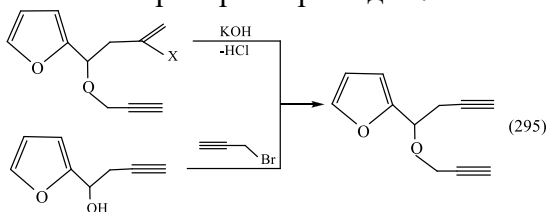


Нами проведен [27] синтез несопряженных дииновых спиртов и глицидиловых эфиров, а также их некоторые химические превращения. Установлено, что при взаимодействии пропаргил-глицидиловых эфиров с ацетиленовыми спиртами (диметил-этинилкарбинол и пропаргилловый спирт) при 50°C в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ образуются дииновые спирты (291-294) с выходами 70-80%. Установлено, что при взаимодействии монозамещенных ацетиленовых спиртов с пропаргилглицидиловым эфиром в присутствии эфирата трехфтористого бора при 50°C, также образуются соответствующие несопряженные эфироспирты с двумя терминальными ацетиленовыми связями (291-294).

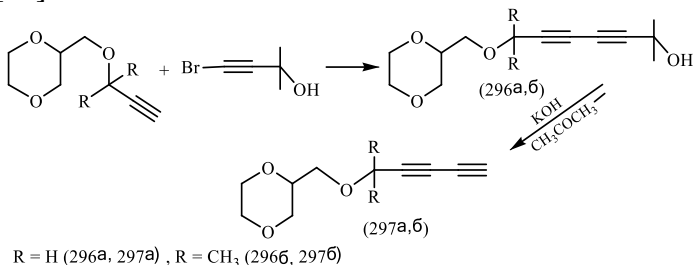


$n=0$, $\text{R}=\text{H}$ (291), CH_3 (292); $n=1$, $\text{R}=\text{H}$ (293), CH_3 (294)

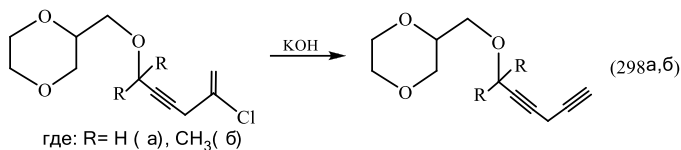
Найдено [72], что при дальнейшем дегидрохлорировании синтезированного фурана с аллиловым и пропаргиловым фрагментами в присутствии гидроксида калия в среде этилового спирта (при 75-80°C) образуется также фуран с диацетиленовым фрагментом (295). Соединение (295) получено также встречным синтезом – взаимодействием фурана с терминальной ацетиленовой связью с пропаргилбромидом:



Ацетиленовые производные 1,4-диоксана в условиях реакции Ходкевича-Каджо (в присутствии однохлористой меди, бутиламина, гидроксиламина) вступают в реакции с 1-бром-3-метилбутин-1-олом-3 с образованием соответствующих третичных диацетиленовых спиртов (296а,б), которые в дальнейшем под действием порошкообразного едкого калия подвергаются обратной реакции Фаворского с образованием сопряженных диацетиленовых производных 1,4-диоксана (297а,б) [41]:

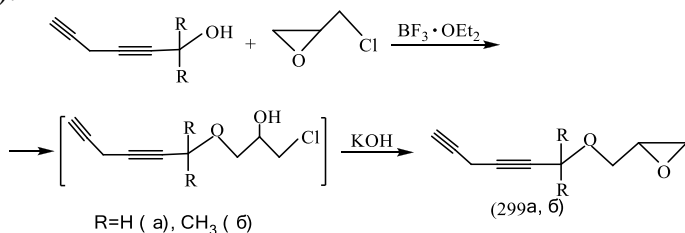


Выявлено, что хлорсодержащий 1,4-диоксан аллилацетиленового ряда при действии едкого калия в среде абс. спирта подвергается дегидрохлорированию и образуются 1,4-диоксаны диацетиленового ряда (298а,б) с выходами 70.1 и 74.3% соответственно по схеме:

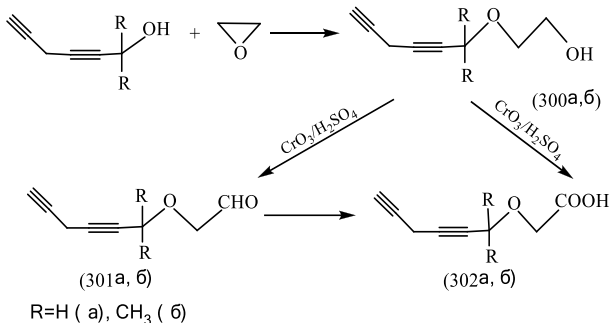


5. Химические превращения несопряженных диенов

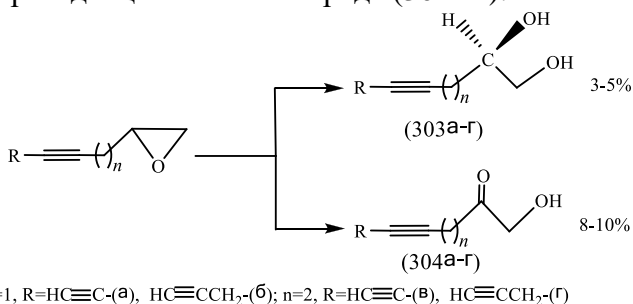
Изучено [62] химическое поведение несопряженных диацетиленовых спиртов и их эфиров с целью получения полифункциональных производных непредельных соединений с практически полезными свойствами. В частности, показано, что синтезированные метиленразделенные диацетиленовые спирты вступают в реакцию с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием хлоргидринов, которые в дальнейшем без их выделения дегидрохлорируются в щелочной среде с образованием соответствующих глицидиловых эфиров (299а, б):



Реакция метиленразделенных диацетиленовых спиртов с окисью этилена реализовалась в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием соответствующих эфироспиртов (300а,б). При проведении реакции окисления эфироспиртов с помощью окислительной смеси, состоящей из водного раствора хромового ангидрида и серной кислоты при 25-30°С, образуются диацетиленовые альдегиды (301а,б) с выходами 72.5 и 78.2% соответственно. Окисление эфироспиртов (300а,б) в избытке CrO₃/H₂SO₄ и более жестких условиях (35-40°С) ведет к образованию кислоты (302а,б) с выходами 78.4 и 81.2 % соответственно.



Результаты проведенных исследований [52, 60, 66, 67, 73] показали, что при проведении процесса биогидролиза вышеуказанных оксиранов базидиальными грибами *Ganoderma*, *Laetiporus*, *Pleurtus* и *Trametes* наряду с оптически активными гликолями (303а-г) образуются также соответствующие кетоспирты диацети-ленового ряда (304а-г):

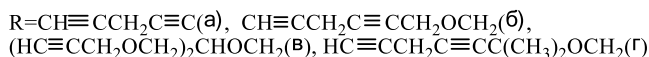
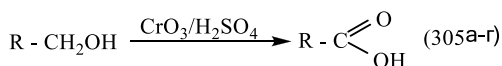


Получение соединений (303а-г) с низкими выходами (гликоли 3-5%, кетоспирты 8-10%) побудило нас проводить процесса с микроскопическими грибами. Микробиологические исследования показали, что при проведении процесса биогидролиза эпоксидных соединений с помощью микроскопических грибов из штаммов рядов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor* и *Penicillium* проходит более активно. При этом результаты скрининга, способных к биодегидратации выделенных штаммов показали, что максимальная степень биогидролиза наблюдалась у штамма *Aspergillus niger*.

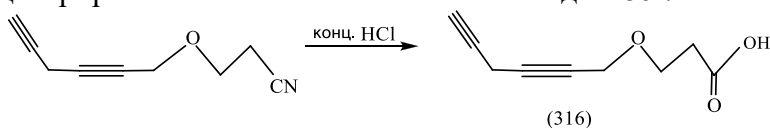
Анализ продуктов биогидролиза эпоксидных соединений хроматографическими и спектральными методами показали, что

Aspergillus niger осуществляет биогидролиз эпоксидов диацетиленового ряда в двух направлениях: с образованием в результате гликолей либо кетоспиртов. В процессе биогидролиза эпоксидов диацетиленового ряда штаммами рода *Aspergillus niger* образуются оптически активные гликоли (303а-г) с выходами 40-45%, а кетоспирты (304а-г) 55-90%. Следует отметить, что в отличие от микробиологического химический гидролиз вышеуказанных эпоксидов дает только гликоли.

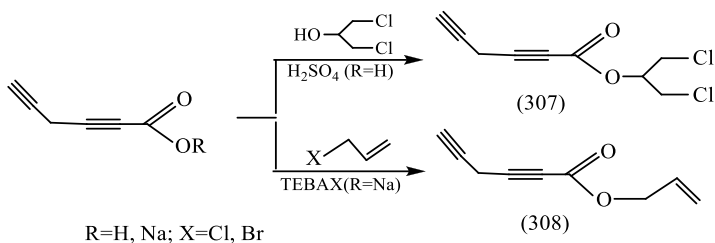
Показано [57, 76, 80], что окислением несопряженных первичных спиртов диацетиленового ряда в присутствии окислительной смеси, представляющей собой водный раствор хромового ангидрида и серной кислоты, образуются соответствующие карбоновые кислоты (305а-г) с выходом 70-80%:



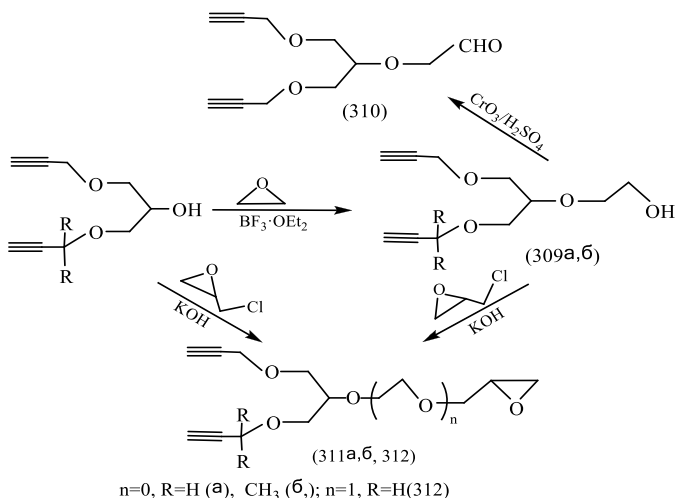
Синтез [39] карбоновой кислоты диацетиленового ряда (306) также был осуществлен гидролизом соответствующего цианэтилового эфира диацетиленового спирта при действии концентрированной соляной кислоты с выходом 86.7%:



Показано [57, 79, 80], что карбоновая кислота диацетиленового ряда вступает в реакцию этерификации с 1,3-дихлорпропан-2-олом в присутствии катализатора – серной кислоты с образованием соответствующего дихлорсодержащего сложного эфира (307) с выходами 75.8 %. Сложный эфир диацетиленовой карбоновой кислоты (308) образуется (выходом 76,2%) при взаимодействии натриевых солей соответствующих кислот с аллилхлоридом(бромидом) в присутствии катализатора межфазного катализа – ТЭБАХ по следующей схеме:



Проведенные исследования показали [50, 55], что несопряженные диеновые спирты вступают в реакцию этерификации с окисью этилена в присутствии эфирата трехфтористого бора, образуя при этом соответствующие эфироспирты (309а,б) с выходами 68.7 и 70.2 %. Синтезированный диеновый эфироспирт (309а) с помощью окислительной смеси, состоящей из водного раствора хромового ангидрида и серной кислоты, окисляется при 35-40°C с образованием соответствующего альдегида (310). Выявлено, что несопряженные диеновые спирты гладко реагируют с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием хлоргидринов, которые в дальнейшем без их выделения, дегидрохлорируются в щелочной среде до соответствующих глицидиловых эфиров (311а,б, 312) с выходами 75-80 %:



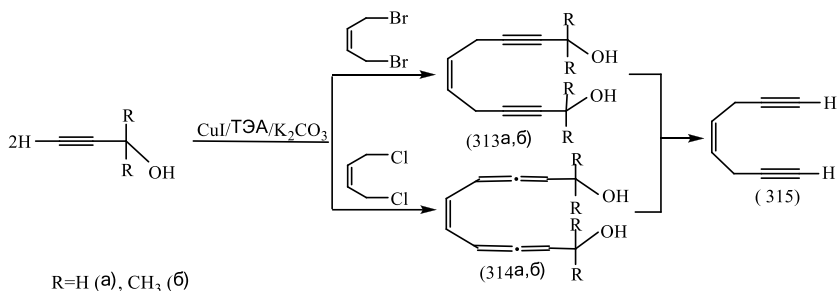
Таким образом, в результате проведенных исследований

выявлено, что синтезированные нами функциональнозамещенные несопряженные диацетиленовые соединения являются весьма реакционноспособными и могут быть использованы в качестве синтонов для получения различных классов органических соединений, в том числе, биологически и физиологически активных веществ и их аналогов. Также полученные результаты подтверждают, что наличие биологически активных соединений в исследованных базидиальных грибах, открывают возможность их дальнейшего применения для получения биологических препаратов, которые могут быть использованы в медицине.

6. Синтез и химические превращения несопряженных эндиновых и диениновых функциональных соединений

В данном разделе представлены результаты исследований по синтезу функциональнозамещенных несопряженных эндинов, являющихся аналогами природных соединений, и изучению некоторых их химических превращений.

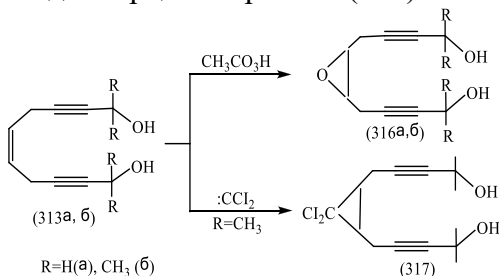
Исследования [21, 32, 88, 96] показали, что при взаимодействии *цис*-1,4-дибромбутена с монозамещенными ацетиленовыми спирта-ми (диметилэтинилкарбинол и пропаргиловый спирт) в присутствии каталитической системы, состоящей из однойодистой меди, триэтиламина и K_2CO_3 , в среде диметилформамида, при 55-60°C по реакции замещения образуются несопряженные эндиновые диолы (313а,б) с выходами 65,6 и 74,2% соответственно. Выявлено, что в отличие от 1,4-дибромбутена в ходе реакции нуклеофильного замещения с 1,4-дихлорбутеном протекает ацетилен-алленовая изомеризация с образованием эндиалленовые диолы (314а,б) с выходами 65-75%: Эндиновый (313б) и эндиалленовый диолы (314б) в присутствии порошкообразного едкого кали подвергается обратной реакции Фаворского, сопровождающейся отщеплением ацетона, и легко превращается в эндин (315) с двумя терминальными ацетиленовыми связями.



Строение синтезированных диолов (313а,б, 314а,б) подтверж-дено данными ИК- и ПМР- спектров.

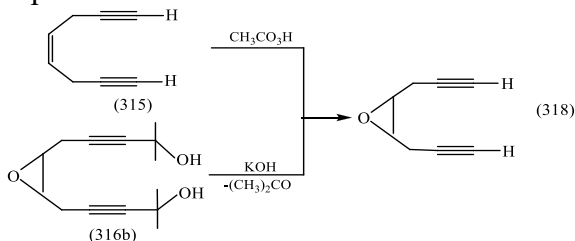
Установлено, что синтезированные диолы являются весьма реакционноспособными соединениями и могут вступать в реакции расщепления, диеновой конденсации и эпоксидирования с образованием новых производных диенов и эндиенов.

Установлено, что синтезированные диолы (313а, б) вступают в реакцию эпоксидирования за счет двойной связи с помощью гидроперекиси ацетила (надуксусной кислотой), образуя диолы диенового ряда с оксирановым циклом (316а,б) с выходом до 76,5%. Дихлорциклопропанирование диола (313б) протекает в условиях межфазного катализа (триэтилбензиламмоний хлористый, 50% NaOH, хлороформ, 20-25°С) с образованием соответствующего дихлорциклопропана (317) по схеме:



Показано, что эндиин (315) вступает в реакцию окисления с надуксусной кислотой при 20-25°С по двойной связи, образуя эпоксид с двумя терминальными ацетиленовыми связями (318). Диеновый эпоксид (318) синтезирован также встречным синтезом – расщеплением эпоксидииндиола (316б): реакция протекает (выход 68,6%) в присутствии едкого калия в среде

толуола при 105-110°C:

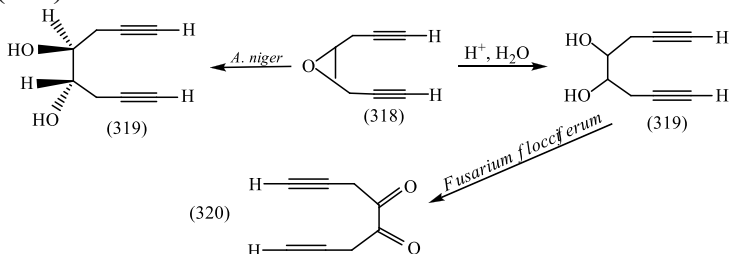


Строение синтезированного эпоксидина (318) подтверждено данными ИК- и ПМР- спектров.

Представляет интерес также гидролиз эпоксидина (318) химическим и микробиологическим методами.

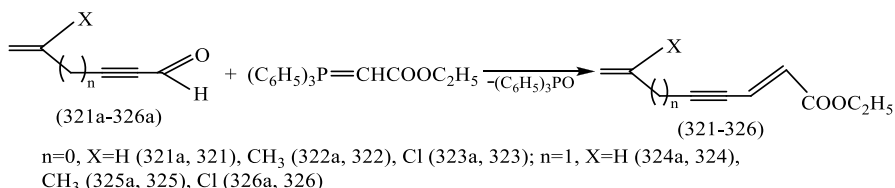
Была проведена реакция по оксирановому кольцу в присутствии кислотных катализаторов. Установлено, что при действии 10%-го водного раствора серной кислоты эпоксиин (318) подвергается гидролизу по оксирановому кольцу, при этом образуется диол (319) с высоким выходом. Проведенные микробиологические эксперименты показали, что штаммы из рядов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* осуществляли биогидролиз соединений (318) диацетиленового ряда. В результате скрининга способных к биодegradации выделенных штаммов было показано, что максимальная степень биогидролиза наблюдалась у штамма *Aspergillus niger*. Полученные результаты являются примером препаративного метода гидролиза эпоксидов диацетиленового ряда с использованием микроорганизмов. Анализ продуктов биогидролиза эпоксида ацетиленового ряда (319) хроматографическими и спектральными методами показал, что в отличие от химического при проведении микробиологического гидролиза штаммами *Aspergillus niger* эпоксидных соединений реакция протекает с образованием оптически активного диола с *транс*-строением (319). Физико-химические и спектральные данные диола (319), полученные микробиологическим гидролизом, соответствуют данным, полученным химическим методом. Установлено, что микробиологическое окисление диола (319) с использованием мицеллы *Fusarium flocciferum*

протекает с образованием соответствующего диацетиленового кетона (320) по схеме:

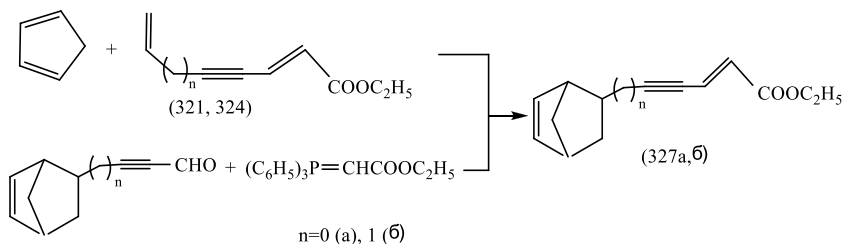


Результаты микробиологических исследований показали, что микроорганизмы (микровицеты и бактерий) могут использоваться как химические реагенты в процессах, и доказывает возможности практического применения микроорганизмов в реакции гидролиза и окисления.

Исследования [35] показали, что в результате конденсации непредельных альдегидов (321а-326а) с карбоэтоксиметилентрифенилфосфораном при мольном соотношении 1:2 в течение 6 часов в токе азота в среде бензола образуются соответствующие сложные эфиры диенинового ряда (321-326) с выходами 65-75% по схеме:



Выявлено, что синтезированные диениновые сложные эфиры (321, 324) являются весьма реакционноспособными соединениями. В частности, показано, что они вступают в реакцию диеновой конденсации с циклопентадиеном (ЦПД) в течение 8 часов при температуре 155-160°C по концевой двойной связи, образуя соответствующие эфиры норборненового ряда (327а.б). Указанные эфиры (327а,б) также получены встречным синтезом: взаимодействием альдегидов норборненового ряда с карбоэтоксиметилентрифенилфосфораном по схеме:



Таким образом, установлено, что благодаря высокой реакционной способности, синтезированные функциональнoзамещенные ендиины и диенины могут быть широко использованы в качестве синтонов в разнообразных синтезах для получения практически полезных продуктов и полупродуктов.

7. Пути практического применения несопряженных поли-функциональных енинов, диенов, ендиенов, диенинов и полученных на их основе соединений

Выявление практически полезных свойств у синтезированных нами новых соединений ацетиленового ряда и установление зависимости полезных свойств от структуры являются одними из основных этапов на пути освоения и использования этих продуктов в практике. В этом плане, исходя из структурных особенностей синтезированных соединений, исследование основноm проводилось в следующих направлениях:

- в качестве биологически активных веществ,
- в качестве модификаторов полимерных материалов,
- в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов.

7.1. Применение соединений в качестве антимикробных веществ

Выявлено [9, 11, 33, 39, 50, 51, 55, 98], что некоторые ениновые и диеновые спирты, кремний- и азотсодержащие производные, кетоны, диоксоланы и альдегиды обладают широким спектром антимикробного действия, т.е. эффективны как против грамположительных, так и грамотрицательных бактерий и грибов. Антимикробный эффект предложенных

соединений проявляется при низких концентрациях и коротких экспозициях, что дает возможность применять их в качестве антисептического препарата местного назначения. Изучение антимикробной активности ениновых и диинновых соединений, имеющих различные функциональные группы, показывает, что наиболее активными являются соединения, имеющие гидроксильные, карбонильные и диоксолановые группы.

Также выявлено, что ацетиленовые соединения (3,6-диметилокт-4-ин-3,6-диол, 3,8-диметилдека-4,6-диин-3,8-диол, гекс-5-ен-2-ин-1-ол, 5-хлоргекс-5-ен-2-ин-1-ол, 2-метил-6-хлоргепт-6-ен-3-ин-2-ол, 6-гидрокси-4,8-диоксаундец-10-ен-1-ин, 4-метил-4-гидрокси-проп-2-инилбицикло-[2.2.1]-гептен) хорошо растворимы и обладают вирулицидными свойствами относительно вирусов полиомиелита III-го типа вакцинного варианта.

Вышеотмеченные соединения также были исследованы относительно бактериальной флоры: *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* и выявлено, что вышеотмеченные соединения проявляют ярко выраженные бактерицидные свойства относительно *St. Aureus*, *Kl. pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*.

7.2. Применение соединений в качестве бактерицидов, подавляющие развитие роста сульфатвосстанавливающих бактерий

Полученные соединения были испытаны [53, 67, 95] в качестве бактерицидов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Испытанные соединения, наряду с различной структурой циклического кольца (бициклогептеновые, полихлорби-циклогептеновые, дихлорциклопропановые и тетрациклические) и неизменной ацетиленовой связью в молекуле, содержат в боковой цепи различные функциональные группы – OH, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CN, ОСОСН₃, что позволило изучить роль различных фрагментов в суммарном бактерицидном эффекте. Результаты показали, что они эффективны при низкой концентрации (30-100

мг/л) и проявляют высокий защитный эффект (96-100%) и по бицидной активности функциональных групп в боковой цепи цикла производные располагаются в ряду: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{H} > \text{COCH}_3$.

Гликоли ацетиленового ряда также были испытаны на бактерицидную активность на СВБ. Установлено [46, 67], что они обладают бактерицидными свойствами против СВБ при концентрации 100-200 мг/л. Результаты лабораторных испытаний дают основание заключить, что высокий бактерицидный эффект исследуемых гликолей ацетиленового ряда, по-видимому, является результатом комплексного воздействия ацетиленовой связи и гидроксильных групп молекул.

7.3. Модификаторы полимерных материалов

Введение в композицию кремнийорганических соединений с реакционноспособными (функциональными) группами позволяет снизить водопоглощение, повысить термо- и термостойкость, морозостойкость, химстойкость. Выявлено, что из многочисленных представителей кремнийорганических мономеров и модификаторов особое место занимают кремнийорганические эпоксидные соединения. При этом, полимерные продукты или композиционные материалы полученные на их основе обладают хорошими эксплуатационными свойствами, повышенной термостойкостью, стабильностью, механическими и диэлектрическими показателями [2, 3, 5, 11, 18, 28, 29, 35, 44, 58, 75, 81-83, 93, 97].

7.4. Использование веществ в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов

Систематически обследовано защитное действие против кислотной коррозии металлов несопряженные ениновых и диеновых соединения в зависимости от их строения [26, 49, 56, 77, 85]. Синтезированные эфироспирты, имеющие в молекуле две терминальные ацетиленовые связи, зарекомендовали себя как эффективные антикоррозионные реагенты. Представляется, что

основной вклад в процесс ингибирования коррозии вносят две терминальные тройные связи, расположенные в начале и конце молекул, подвижность электронного облака ненасыщенных связей, их высокая реакционная активность за счет π -электронного взаимодействия с атомами железа. Значительный защитный эффект, наблюдаемый при 60°C, видимо, связан с активацией хемосорбции молекул ингибиторов на стали и образованием защитной пленки. Указанные соединения могут быть рекомендованы в качестве эффективных добавок при солянокислотной обработке нефтяных скважин и хранении соляной и серной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и найдены оптимальные условия получения пропаргилового спирта и его виниловых эфиров с высокими выходами (85-90%) в условиях межфазного катализа при температуре 55-60°C путем дегидрохлорирования 2-хлорпроп-2-ен-1-ола и его хлорэтокси эфиров [5, 24, 40].
2. Осуществлено реакция нуклеофильного замещения γ -замещенных аллилгалогенидов с монозамещенными ацетиленовыми спиртами (пропаргильный спирт и диметилэтинилкарбинол) и изучены кинетика и кинетические параметры реакции. Выявлено, что вследствие индукционного эффекта заместителей находящихся в аллилгалогенидах γ -положении в отличие от β -замещенных заметно влияют на активность аллилгалогенидов и приводит к образованию изомерных продуктов [1, 10, 19].
3. Показано возможность синтеза высоконепредельных альдегидов и карбоновых кислот (аллил- и диацетиленового рядов) в присутствии окислительной смеси, состоящей из водного раствора хромового ангидрида и серной кислоты. Выявлено, что протекание реакции окисления соответствующих непредельных первичных спиртов, уравниваются концентрациями окислительной смеси и температуры процесса [9, 57, 62, 76, 79, 80].

4. Впервые реакцией взаимодействия 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов с триметилхлорсиланом в присутствии пиридина получены соответствующие силоксиэфиры. Показано, что 2-галогензамещенные аллилацетиленовые силоксиэфиры вступают в реакцию [4+2]- и [2+1]-циклоприсоединения по двойной связи, тогда как гидросилилирование их в присутствии катализатора Спайера протекает региоселективно по тройной связи с образованием β - и γ -изомеров [8].
5. Впервые разработан метод синтеза дигидропиранов ацетиленового ряда путем гетеродиеновой конденсации (при 175-180°C) α,β -непредельных альдегидов (акролеин и кротоновый альдегид) с аллилэтинилдиметилкарбинолом и его глицидил производным. Установлено, что во время реакции наряду с *моно*-аддуктами образуются также *бис*-аддукты, выходы которых зависят от условий реакции (соотношения реагирующих компонентов, продолжительности и температуры) [68, 71].
6. Осуществлена диеновая конденсация циклопентадиена (или полихлорциклопентадиена) с диенофилами аллилацетиленового ряда, а также относительная активность ЦПД и 1,3-ЦГД (или ПХЦПД). Изучены кинетические и термодинамические параметры реакции. Выявлено, что в отличие от незамещенных аллилацетиленов реакция с 2-замещенными аллилацетиленами протекает неизбирательно по двойной и тройной связям и активность двойной связи зависит как от природы функциональных групп, так и от типа заместителей при двойной связи [4, 6, 11, 12, 28, 53]. Относительная активность циклопентадиена и 1,3-циклогексадиена в реакциях с аллил-ацетиленами в существенной степени определяется различным расстоянием между 1,4-реакционными центрами в этих системах [11, 12, 31, 35].
7. С точки зрения теории ВМО изучены реакционноспособность ЦПД в реакциях диенового синтеза с винил-, аллилацетиленами, 1,3-бутадиеном, 1,4-пентадиеном, аллил- и металлэтинилкарбинолам и выявлено, что реакция протекает по типу «нейтрального» диенового синтеза (диен и диенофил могут

- вступать в роли ВЗМО и НВМО) [11, 12, 31].
8. Исследованы основные закономерности и механизм индукционного ($\text{NH}_2\text{g} + \text{H}_2\text{O}_2$) гидроксигалогенирование винил-, аллилэтинилдиметилкарбинолов, их метиловых эфиров и функциональнозамещенных норборненов ацетиленового ряда и установлено, что электрофильное присоединения NOH_2g протекает “*in situ*” по двойной связи и процесс балансируются концентрациями гипогалогенирующей смеси и температуры [30, 36].
 9. Осуществлены химический и микробиологический гидролизы эпоксидных соединений ацетиленового ряда. Микробиологический гидролиз проведен с помощью микроскопических грибов из штаммов рядов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor* и *Penicillium*. В результате скрининга, выявлено, что максимальная степень биогидролиза наблюдалось штаммам *Aspergillus niger*. Показано, что, в отличие от химического, в микробиологическом гидролизе с соответствующими оптически активными гликолями, образуются также кетоспирты ацетиленового ряда [21, 32, 42, 46, 47, 52, 60, 66, 67, 88, 93, 96].
 10. Из продуктов биосинтеза базидиальных грибов рода *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus* выделены полиацетиленовые соединений, обладающих высокой степенью ненасыщенности, содержащих множество тройных, а также двойных связей, активных хромофорных групп, хорошо поглощающих в УФ- области. Методами обращённо-фазовой адсорбционной и эксклюзионной жидкостной хроматографии этих продуктов выявлено, что в эфирных экстрактах количественным преимуществом обладают ПА, а в водных экстрактах ПС с общим выходом 70-80% [61, 70, 76, 96].
 11. Разработаны методы получения спиртов, гликолей, эфиров, кетонов, альдегидов, кислот, кремний- и азотсодержащих, гетероциклических и циклических соединений моно- и диацетиленового рядов [5, 7, 9, 13, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 41, 42, 49, 50, 55, 57, 65, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 96, 98, 99].

12. В результате систематического изучения возможных областей применения синтезированных соединений и продуктов их дальнейшего превращения установлено, что:
- некоторые соединения ацетиленового и диенового ряда обладают широким спектром антимикробного и вирулицидного действия против грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и культуры ткани. Антимикробный эффект проявляется при низких концентрациях и коротких экспозициях, что дает возможность применять эти соединения в качестве антисептического препарата местного назначения [9, 11, 33, 39, 50, 51, 55, 98]:
 - полихлорбициклические аддукты и циклопропаны ацетиленового ряда подавляют жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий и эффективны в качестве бактерицидов микробиологической коррозии. Эти соединения могут быть использованы для защиты нефтяного оборудования и скважин от коррозии [53, 67, 95].
 - спирты и эфиры ацетиленового и диацетиленового рядов являются эффективными ингибиторами коррозии металлов в соляной и серной кислотах; предложен новый ингибитор коррозии стали при травлении стальных изделий [26, 49, 56, 77, 85].
 - некоторые кремнийсодержащие соединения с различными функциональными группами пригодны для модификации различных полимерных материалов (эпоксидных смол, полиэтиленполиамин и полиэтилена). Эпоксидные соединения являются эффективными модификаторами для промышленного гранулированного полиэтилена [2, 3, 5, 11, 18, 28, 29, 35, 44, 58, 75, 81-83, 93, 97].

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Чалабиева, А.З., Аскеров, О.В., Хыдырова, М.Ф. Синтез и химические превращения винилалленов // Тезисы докладов. Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ". –

- Баку, АГНА: –19-21 октябрь, –1999, –с.113.
2. Veliev, M.G., Askerov, O.V., Chalabieva, A.Z., Shatirova, M.I. New modifiers on the bases of oil refinery waste // Proceeding of the fifth Baku international congress "Energy, ecology, economy", –Baku: –21 – 24 september, –1999. 10, –р.371-375.
 3. Велиев, М.Г., Медякова, Л.В., Джафаров В.Д., Аскеров О.В., Шатинова, М.И. Синтез и полимеризационные свойства винилпропаргилового эфира // Материалы II Международной научной конференции "Безопасность жизнедеятельности", –Сумгаит: –1999, –с.83-84.
 4. Велиев, М.Г. Дигалоидциклопропанирование 2-замещенных аллилацетиленов / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатинова, Р.Ф.Гахраманов // Журнал органической химии, – Москва: –2000, 36(7), –с.993-997.
 5. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Чалабиева, А.З., Акперова, Э.Г. Новые мономеры на основе доступных продуктов нефтехимического синтеза // Тезисы докладов. IV Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, –Баку: – 19 – 22 сентябрь, –2000, – с.27.
 6. Велиев, М.Г. Исследование конденсации полихлорциклических диенов с диенофилами аллилацетиленового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатинова, Э.Ш.Мамедов, И.М.Мамедов // Журнал органической химии, –Москва: – 2001, 37 (2), – с.236-242.
 7. Велиев, М.Г. Синтез и свойства галогенсодержащих эпоксидных соединений аллилового ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров, Р.Ф.Гахраманов // Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, –Иваново: –2001. №1, –с.59-62.
 8. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения 2-хлор (бром)замещенных аллилацетиленовых силоксиэфиров / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Э.Ш.Мамедов, Э.Г. Акперова, Дж.Д.Гусейнова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2001. №2, –с.79-83.
 9. Велиев, М.Г. Химические и антимикробные свойства 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов /

- М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Н.К.Ниязова, А.Ф.Исмаилзаде, Э.Г.Акперова, М.Ф.Хыдырова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2002. №4, –с.88-91.
10. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Чалабиева, А.З. Регио- и стереоселективность реакции монозамещенных ацетиленидов меди с аллильными галогенидами // Тезисы докладов. II Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ", – Баку: АГНА, –2002, –с.112-114.
 11. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Акперова, Э.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез функциональнозамещенных норборненов и изучение их химических и антимикробных свойств // Тезисы докладов. V Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, –Баку: –3 – 6 сентября, –2002, –с.318.
 12. Велиев, М.Г. Исследование диеновой конденсации циклопентадиена с диенофилами аллилацетиленового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова // Журнал органической химии, –Москва: –2003, 39(6), – с.874-879.
 13. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения 2-(Me, Cl, Br)замещенных аллиловых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова, А.З.Чалабиева, М.Ф.Хыдырова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2003. № 4, –с. 173-176.
 14. Vəliyev, M.H., Əskərov, O.V., Şatirova, M.İ., Çələbiyeva, A.Z., Əkbərova, E.H. Propilen-qlikol istehsalında alınan tullantıların səmərəli istifadəsi // "Azərbaycan Elmi və Mədəniyyəti: Aktual Problemlər": Elmi-praktik konfrans, –Bakı: Qərb Universiteti, –3 iyun, –2003, – s.143-144.
 15. Велиев, М.Г. Исследование диеновой конденсации полихлорциклопентадиенов с диенофилами винилацетиленового и аллилацетиленового рядов / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И. Шатирова, И.М.Мамедов, Эл.Ш.Мамедов // Журнал органической химии, –Москва: –2004, 4 (7), –с.987-993.
 16. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатирова, М.И., Хыдырова, М.Ф. Некоторые кинетические закономерности реакции

- взаимо-действия дигалоидкарбенов с сопряженными енинами в условиях межфазного катализа // Тезисы докладов научной конференции посвященной 90-летию юбилею ч/к З.Г.Зульфугарова, –Баку: –2004, –с.101
17. Veliyev, M., Chalabiyeva, A., Shatirova, M., Askerov, O., Akperova, E. Investigation of conjugated and unconjugated aliphatic enynes in the cycloaddition reactions [4+2] and [2+1] // XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiye-Kars: –5 – 9 temmuz, – 2004, –OKP-1186.
 18. Велиев, М.Г. Синтез и свойства кремнийсодержащих эпоксидных соединений диенового ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.З.Чалабиева, Н.Я.Ищенко, А.Ф.Мамедова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: –2005. №3(22), – с.52-56.
 19. Велиев, М.Г. Исследование реакции взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с γ -замещенными хлоридами аллильного типа / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, Э.Г.Акперова, А.Ф.Мамедова // Химические проблемы, – Баку: –2005. №2, –с.38-45.
 20. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения непредельных серосодержащих кремнийорганических соединений / М.Г.Велиев, Эл.Ш.Мамедов, М.И.Шатирова // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2005. №4, –с.91-97.
 21. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Мамедова, А.Ф. Синтез и исследование функциональнозамещенных ендиенов // Тезисы докладов. III Международная научная конференция "Тонкий органический синтез и катализ", –Баку: –2005, –с.84-87.
 22. Veliyev, M., Shatirova M., Chalabiyeva, A. Synthesis and some chemical conversions of γ -substituted allylacetylene alcohols // XIX.Ulusal Kimya Kongresi,– Bornova-İzmir,– Kuşadası-Türkiye:– 2005, OKP-329
 23. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O. Synthesis and catalytic hydrosilylation acetylene ethers of boric acid// XIX Ulusal Kimya Kongresi,– Türkiye, Bornova-İzmir: –30 eylül-4 ekim,– 2005, – OKP-330

24. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения пропаргиловых эфиров 1,4-бутандиола / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, М.Ф.Хыдырова, О.В.Аскеров // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2006. №1, –с.181-184.
25. Veliyev, M., Shatirova, M., Mamedova, A. Synthesis and investigation of allyl derivatives of 1,4-dioxane // XX Ulusal Kimya Kongresi, – Türkiye-Kayseri: – 4 – 8 Eylül, –2006, –ОКР-23.
26. Велиев, М.Г. Аллилацетилены и их производные в качестве ингибиторов коррозии стали в серной кислоте / М.Г.Велиев, Н.М.Агаев, М.И.Шатинова [и др.]// Журнал прикладной химии, – Санкт-Петербург: –2006, 79 (11), – с.1848-1854.
27. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения функционально замещенных несопряженных диенов / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Эл.Ш.Мамедов // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2007. №6, – с.71-78.
28. Велиев, М.Г. Модификация эпоксидиановой смолы тетра-хлорбициклическими соединениями, содержащими дикарбонильные мостики / М.Г.Велиев, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатинова, А.З.Чалабиева // Пластические массы, –Москва: –2007. №6, –с.23-24.
29. Велиев, М.Г., Микаилов, Г.А., Шатинова, М.И., Алыев, Н.А., Аскеров, О.В. Синтез азотсодержащих эпоксидных модификаторов на основе отходов производства эпихлоргидрина // Международная научная конференция, посвященная 100 летию академика Г.Алиева «Экология: проблемы общества и природы», – Баку: –8–9 ноябрь, –2007, –с.438.
30. Велиев, М.Г. Исследование реакции гипогалогенирования винил-, аллилацетиленовых соединений и некоторые химические превращения полученных продуктов / М.Г.Велиев, О.А.Садыгов, М.И.Шатинова, Х.М.Алимарданов // Журнал органической химии, –Москва: – 2007, 73 (11), – с.1609-1616.
31. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатинова, М.И., Акперова, Э.Г., Мамедова, А.Ф. Функциональнозамещенные ацетиленовые производные норборнена и норборнадиена, полученные на основе циклопентадиена // Материалы

- научной конференции, посвященной столетнему юбилею ч/к АНА Г.Х.Эфендиева, –Баку: –2007, –с.266-267.
32. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O., Chalabiyeva, A., Mamedova, A. Synthesis of functionally substituted enediines // XXI National Chemistry congress, – Türkiyə-Malatya: –23 – 27 august, – 2007, – p.70.
 33. Велиев, М.Г. Синтез и изучение химических и бактерицидных свойств кремнийорганических соединений диенового ряда / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, М.И.Шатинова, Н.К.Ниязова, А.Ф.Мамедова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2007. №2, – с.65-69.
 34. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения функционально-замещенных несопряженных енинов / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, А.Ф.Мамедова, А.И.Ибрагимова // Азербайджанский химический журнал, –Баку: –2007. №4, – с.85-89.
 35. Велиев, М.Г. Синтез и модификация эпоксидиановой смолы ЭД-20 некоторыми высоконепредельными сложными эфирами / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Н.Я.Ищенко, З.Н.Гусейнова, А.И.Ибрагимова // Журнал прикладной химии, – Санкт-Петербург: – 2008, 81 (6), – с.976-980.
 36. Велиев, М.Г. Исследование реакции гипогалогенирования функциональнозамещенных норборненов ацетиленового ряда / М.Г.Велиев, О.А.Садыгов, М.И.Шатинова, Х.М.Алимарданов // Журнал органической химии, –Москва: –2008, 44(9), –с.1298-1307.
 37. Велиев, М.Г. Синтез и свойства эпоксиаминопропионитрилов аллилового и пропаргилового рядов / М.Г.Велиев, Н.А.Алыев, О.В.Аскеров, М.И.Шатинова // Химические проблемы, – Баку: –2008. №3, –с.519-523.
 38. Велиев, М.Г. Функциональные производные аллилацетиленов – новые реагенты органического синтеза / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, А.З.Чалабиева, А.Ф.Мамедов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск, 2-4 октября 2007г.), –Минск: –2008, –с.96-104.

39. Ахундова, Э.А., Зейналова, С.Г., Ниязова, Н.К., Шатирова, М.И. Антимикробное действие полифункциональных диацетиленовых соединений // Э.е.х., tibb e.d., prof. Т.Ə. Tağızadənin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi-praktik konfransın materialları, –Bakı:–2008, –s.90-92.
40. Veliyev, M.H. Propargil spirtinin alınma üsulu, İxtira № a 20060235, Azərbaycan Respublikası / Cəmilov R.S., Şatirova M.İ., Aliyev N.Ə., Nəsirova, M.M., Əsgərov, O.V., Rzayev, Ə.X.: Bakı, –2008. –№ 4.
41. Велиев, М.Г. Синтез и некоторые химические превращения ацетиленовых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, О.В.Аскеров // Химия гетероциклических соединений, –Рига: –2009. №10, – с.1485-1493
42. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В., Мамедова, А.Ф. Гидросилилирование глицидиловых эфиров монозамещенных ацетиленовых спиртов в присутствии платино-комплексного катализатора // Материалы конференции «Органические реагенты в аналитической химии» посвященной 95-летию юбилею проф. А.А.Вердизаде, АГПУ, –Баку: –2009, – с.11-12.
43. Vəliyev, M.H. İzolə olunmuş diasetilen spirtlərinin alınma üsulu, İxtira № i 2010 0047, Azərbaycan Respublikası / Mikayılov Q.A., Şatirova M.İ., Aliyev N.Ə., Əsgərov O.V.: Bakı, –2009. –№3.
44. Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатирова, М.И., Мамедова, А.Ф., Акперова, Е.Г. Высоконеопредельные органические и кремний органические эпоксиды перспективные мономеры и модификаторы // Тезисы докладов. VII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, 29 сентября-2 октября, –Баку: –2009, –с.186-187.
45. Мамедова, А.Ф., Велиев, М.Г., Чалабиева, А.З., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез ацетиленовых альдегидов циклического ряда / Тезисы докладов. Всероссийская конференция по органической химии, посвященной 75 летию со дня основания Института органической химии им.

- Н.Д.Зелинского РАН. –25 – 30 октября, –Москва: –2009, – с.276.
46. Салманов, М.А. Микробиологический и химический гидролиз эпоксидов ацетиленового ряда и свойства полученных гликолей /М.А.Салманов, М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова, Н.Р.Бекташи // Доклады НАН Азербайджана, –Баку: –2009. №6, – с.98-105.
 47. Veliyev, M., Shatirova, M., Chalabieva, A., Mamedova, A., Askerov, O. Synthesis and properties of functional compounds of acetylene series // 23 Ulusal kimya Kongresi, – Türkiye-Sivas: – 16 – 20 haziran, –2009, –OP-067.
 48. Vəliyev, M.H. Vinilpropargil efirlərinin alınma üsulu, İxtira № i 2010 0046, Azərbaycan Respublikası / Mikayılov, Q.A., Aliyev, N.Ə., Şatirova, M.İ., Əsgərov, O.V.: Bakı, –2009. –№3.
 49. Велиев, М.Г. Синтез диацетиленовых эфиров с терминальными ацетиленовыми связями и исследование их в качестве ингибитора стали в соляной кислоте / М.Г.Велиев, Н.М.Агаев, М.И.Шатинова [и др.] // Журнал прикладной химии, –Санкт-Петербург: –2010, 83(11), –с.1825-1829.
 50. Велиев, М.Г. Синтез и исследование антимикробных свойств несопряженных ениновых и диеновых эфироспиртов и полученных на их основе соединений / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Н.К.Ниязова, О.Б.Гаджиева, А.И.Ибрагимова // Азербайджанский Фармацевтический и фармакотерапевтический журнал, – Баку: – 2010. №2, – с.19-23.
 51. Велиев, М.Г. Синтез и изучение антибактериальных и противовирусных свойств полифункциональных ацетиленовых соединений / М.Г.Велиев, Ф.Э.Садыхова, М.И.Шатинова, Ф.Т.Мейбалиев, Н.В.Абдуллаев, А.И.Ибрагимова // Труды Института Микробиологии. НАН Азербайджана, –Баку: – 2010. №8, –с.19-25.
 52. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И. Синтез гликолей ацетиленового ряда химическими и микробиологическими путями // XXIII Международная научно-техническая конференция "Химические реактивы,

- реагенты и процессы малотоннажной химий", «Реактив-2010», – Минск: –27 – 29 октября, –2010, –с.64.
53. Велиев, М.Г. Функциональные производные ацетиленовых соединений - как реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий при нефтедобыче / М.Г.Велиев, А.З.Чалабиева, И.А.Везирова, М.И.Шатинова, М.И.Гаджиева // Нефтехимия, –Москва: –2010, 50 (6), – с.492-496.
54. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Гулиева, А.Ф., Ибрагимова А.И. Синтез аллилацетиленовых производных 1,4-диоксана // XXIII Международная научно-техническая конференция "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химий", «Реактив-2010», –Минск: – 27–29 октября, – 2010, –с.65.
55. Велиев, М.Г. Синтез функциональнозамещенных ениновых и диеновых соединений и изучение их антимикробных свойств / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Н.К.Ниязова, С.Г.Зейналова, Э.А.Ахундова // Азербайджанский химический журнал, – Баку: –2010. № 2, –с. 86-89.
56. Агаев, Н.М. Защита низкоуглеродистой стали от кислотной коррозии ацетиленсодержащими ингибиторами / Н.М.Агаев, М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, Ф.М.Алиева // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2011. № 5, – с.38-41.
57. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Хыдырова, М.Ф., Гулиева, А.Ф. Синтез и свойства высоконе-предельных карбоновых кислот алифатического ряда // Тезисы докладов. Республиканской научной конференции посвященной 85-летнему юбилею академику Т.Н. Шахтахтинскому, –Баку: – 27 – 28 октября, –2011, –с.199-200.
58. Велиев, М.Г. Модификация полиэтилена кремнийорганическими эпоксидными соединениями / М.Г.Велиев, З.Н.Гусейнова, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров // Пластические массы, –Москва: – 2011. №5, – с.44-45.
59. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Мурадов, П.З., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И., Ягубова Г.Г. Гидролиз непредельных эпоксидных соединений химическими и микробиологическими путями // Российский конгресс по катализу

- «Роскатализ», – Москва, Новосибирск: –3 – 7 октября, – 2011, –с.202.
60. Велиев, М.Г. Химический и микробиологический синтез гликолей ацетиленового ряда и их химические превращения / М.Г.Велиев, М.А.Салманов, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск- 2010г.), – Минск: –2011, –с.98-107.
 61. Мурадов, П.З., Велиев, М.Г., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И., Ягубова, Г.Г. Получение биологически активных соединений с использованием базидиальных грибов и методом химического окисления // Тезисы докладов. Научно-практическая конференция «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», Новый Свет, –Крым, Украина: – 23 – 28 мая, –2011, –с.383.
 62. Шатинова, М.И. Синтез и некоторые химические превращения 1,4-тиоксанов аллилового ряда // –Баку: Азербайджанский химический журнал, –2011. №3, – с.98-101.
 63. Шатинова, М.И. Синтез и свойства аллилацетиленовых соединений //–Баку: Химические проблемы, –2011. №3, – с.391-404.
 64. Шатинова, М.И. Синтез и свойства кислородсодержащих гетероциклических соединений на основе ениновых соединений //–Баку: Научные труды Азербайджанского Технического Университета. Фундаментальные науки, – 2011. №3, – с.148-156.
 65. Шатинова, М.И. Синтез и изучение химических свойств метиленразделенных диацетиленовых спиртов //–Баку: Азербайджанский химический журнал, –2011. №4, – с.87-91.
 66. Veliyev, M., Aliyeva, S., Shatirova, M., Yagubova, G. Microbiological Hydrolysis of Epoxide Compounds // XXV Ulusal Kimya Kongresi, – Türkiye, Ankara: –27 haziran – 2 temmuz, –2011, BS-016, –p.116.
 67. Veliyev, M. Chemical and microbiological hydrolysis of epoxides

- of acetylene series / M.Veliyev, M.Salmanov, M.Shatirova // International Journal of Organic Chemistry, –2011. No 1, –p.113-118.
68. Veliyev, M., Shatirova, M., Askerov, O., Guliyeva, A., İbrahimova, A. Synthesis of Dihydropyrans if Acetylene Series // XXV Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiyə, Ankara: – 27 haziran – 2 temmuz, –2011, OP- 033, – p.58.
69. Велиев, М.Г. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых производных 1,4-диоксана / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.Ф.Гулиева, А.И.Ибрагимова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск -2010г.), –Минск: –2011, –с.108-115.
70. Салманов, М.А., Велиев, М.Г., Мурадов, П.З., Шатирова, М.И., Алиева, С.Р., Ягубова, Г.Г. Получение высоконепредельных карбоновых кислот химическими и биологическими путями // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, –Волгоград: –25 – 30 сентября, – 2011, –с. 365.
71. Шатирова, М.И. Синтез дигидропиранов ацетиленового ряда // – Баку: Азербайджанский химический журнал, –2012. №1, – с.108-111.
72. Шатирова, М.И. Синтез и некоторые химические превращения непредельных соединений фуранового ряда //– Сумгайыт: Функциональные мономеры и полимеры (Сб.научн.тр. ИПМ НАНА), –2012. – с.65-72.
73. Vəliyev, M.H. Asetilen sıra qlikollların kimyəvi və mikrobioloji üsullarla sintezi və xassələrinin tədqiqi / M.H.Vəliyev, P.Z. Muradov, G.Q. Yaqubova, M.I.Şatirova, Babaşlı A.Ə. //AMEA-nın Mikrobiologiya İnstitutunun elmi əsərləri, –Bakı: –2012. № 2, –s.128-133.
74. Велиев, М.Г. Синтез и свойства непредельных аминоспиртов / М.Г.Велиев, М.И.Шатирова, А.И.Ибрагимова // Функциональные мономеры и полимеры (Сб. научн. тр. ИПМ НАНА), –Сумгайыт: Билик, –2012, –с.73-81.
75. Велиев, М.Г. Исследование модифицирующих свойств

- некоторых сопряженных непредельных сложных эфиров / М.Г.Велиев, З.Н.Гусейнова, Н.Я.Ищенко, М.И.Шатирова, А.И.Ибрагимова // Пластические массы, –Москва: – 2012. №3, – с.16-18.
76. Велиев, М.Г., Мурадов, П.З., Шатирова, М.И., Алиева, С.Р., Ягубова, Г.Г. Химический и микробиологический синтез высоконепредельных карбоновых кислот // Тезисы докладов. XXVI Международной научно–технической конференции "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" «Реактив-2012», –Минск: –2 – 4 октября, –2012, – с.97.
77. Велиев, М.Г., Агаев, Н.М., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В. Синтез непредельных аминокспиртов в качестве ингибиторов кислотной и микробиологической коррозии // Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, –Баку: –3 – 6 октября, –2012, – с.400-401.
78. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Аскеров, О.В., Гулиева, А.Ф. Синтез и химические превращения аллилацетиленовых соединений циклического ряда // Тезисы докладов. XXVI Международной научно–технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”, «Реактив- 2012», –Минск: –2 – 4 октября, –2012, –с. 27.
79. Ragimova, S., Mustafayav, S., Shatirova, M., Veliyev, M. Synthesis of unsaturated ketones and ketoethers // 26 Ulusal Kimya Kongresi, –Türkiyə- Muğla: –1 – 6 ekim, –2012, –s.80.
80. Велиев, М.Г. Химический и микробиологический синтез высоконепредельных карбоновых кислот / М.Г.Велиев, П.З.Мурадов, М.И.Шатирова, С.Р.Алиева, Г.Г.Ягубова, А.Р.Гасанова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск -2012г.), – Минск: –2013, – с.160-167.
81. Велиев, М.Г., Шатирова, М.И., Ибрагимова, А.И., Э.Ш.Мамедов, О.В.Аскеров Получение термостойких и адгезионных композиционных материалов на основе

- кремний органических оксиранов // ФГУП «НИИ полимеров» Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», – Дзержинск: –17 – 19 сентября, –2013, –с.188-190.
82. Велиев, М.Г., Аскеров, О.В., Мамедов, Ш.М., Шатинова, М.И., Гаджиева, Н.Н. Синтез аминоксодержащих эпоксидных мономеров в качестве сенсibilизаторов для радиационной вулканизации // 8 Конференция «Радиационная исследование и их практические аспекты», –Москва: –20 – 21 ноября, –2013, –с.73-74.
83. Велиев, М.Г., Аскеров, О.В., Шатинова, М.И., Гулиева, А.Ф. Термостойкие композиционные материалы, полученные на основе аминоксодержащих кремнийорганических соединений // Тезисы докладов. Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), – Белорусия, Гомель: –24 – 27 июня, – 2013, –с.218.
84. Велиев, М.Г., Салманов, М.А., Алиева, С.Р., Шатинова, М.И. Переработка отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами // Тезисы докладов. IV Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива", «АИСТ-2013», –Минск: – 28 – 30 мая, –2013, – с.69.
85. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Агаев, Н.М., Ибрагимова, А.И. Исследование свойств непредельных аминов алифатического ряда // Материалы научной конференции, посвященной 105-летию академика М.Ф.Нагиева, –Баку: – 2013, –с.90-91.
86. Велиев, М.Г. Синтез и трансформации аллилацетиленовых соединений циклического ряда / М.Г.Велиев, М.И.Шатинова, О.В.Аскеров, А.Ф.Гулиева // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Сб. научн. тр. Минск-2012 г.), Минск: Беларуская навука, –2013. –с.31-41.
87. Salmanov, M.A., Hashymov, A.M., Veliyev, M.G., Shatirova, M.I. Processing of the final and intermediate products of

- production of propylene oxide and propylene glycol using chemical, microbiological and physical methods // 9-th International Conference on "Technical and physical problems of electrical engineering" Isik University & Istanbul Technical University, "ICTPE-201", –Turkey, Istanbul: –9-11 september, –2013, –p.486-491.
88. Veliyev, M.G. Investigation of synthesis of functionally substituted endiines and their chemical and microbiological conversion / M.G.Veliyev, M.A.Salmanov, M.I.Shatirova, S.R.Aliyeva, L.N.Bunyatova // International Journal of Organic Chemistry, –2013. No 3, –p.8-14.
89. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Ибрагимова, А.И. Синтез и свойства непредельных цианосодержащих аминов // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники-2013», «Химия и химические технологии», Rusnauka, – Москва: –15 – 19 ноября, –2013, –с.98-100.
90. Велиев, М.Г. Переработка отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами / М.Г.Велиев, М.А.Салманов, М.И.Шатинова, С.Р.Алиева, Л.Н.Бунятова // “Альтернативные источники сырья и топлива”(Сб. научн. тр.)(АИСТ-2014), –Минск: –2014, – с.203-210.
91. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И. Синтез и свойства непредельных оксазолидинов // 3-ая Всероссийская конференция "Успехи синтеза и комплексообразования", –Москва: РУДН, –21–25 апреля, –2014, –с.131.
92. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И. Синтез и химические свойства несопряженных спиртов диенового и енинового рядов // XXVIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Реактив-2014), –Уфа: –23–25 сентября, –2014, –с.25-26.
93. Велиев, М.Г., Шатинова, М.И., Аскеров, О.В., Гулиева, А.Ф. Синтез и химические превращения эпоксидных соединений ацетиленового ряда // II Российский конгресс по катализу

- «РОСКАТАЛИЗ», – Самара: –2 – 5 октября, –2014, Т.2, – с.247.
94. Шати́рова, М.И. Некоторые химические превращение аллиловых производных 1,4-диоксана // VII Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (Сб. научн. работ) EUS, – Москва: –30 – 31 октября, –2014, –с.92-96.
95. Veliyev, M.H. Synthesis of various biologically active compounds by basidiomycetes *Ganoderma lucidum* and *Pleurotus ostreatus* / M.H.Veliyev, P.Z.Muradov, M.I.Shatirova, N.R.Namazov, A.R.Hasanova, N.Sh.Наси́ева // *Ciência e Técnica Vitivinícola. A Science and technology journal*, – Portugal: –2015, 30 (6), –p. 116-122.
96. Шати́рова, М.И. Синтез и исследование эпоксипроизводных ацетилена //«Sürtkü materialları, yanacaq, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər» mövzusunda respublika elmi konfransı. Məruzələrin tezisləri, –Bakı: –13 – 14 oktyabr, –2015, – s. 124.
97. Велиев, М.Г. Аминсодержащие ацетилены–ингибиторы кислотной коррозии стали / М.Г.Велиев, М.И.Шати́рова, Г.Д.Гейдарова, Ф.М.Алиева // *Коррозия: материалы, защита*, –Москва: –2016. № 5, –с.22-26.
98. Məmmədli, Ş.M. Təzyiç altında tökmə üsullu ilə elastomer qarışığının alınması, İxtira № i 2016 0113, Azərbaycan Respublikası / Qəribov A.A., Əkbərov O.H., Vəliyev M.H., Salehov A.X., Əsgərov O.V., Sadıqova, R.S., Şatirova, M.İ., Quliyeva, A.F., Xankişiyeva R.F., Əliyeva, S.B.: *AzeTest Təcrübə-Sınaq*, –2016, –№3.
99. Шати́рова, М.И. Синтез дихлорсодержащего глицидилового эфира из отходов производства окиси пропилена // – Минск: “Альтернативные источники сырья и топлива” (Сб. научн. тр.)(АИСТ-2016), –2016, –с.123-128.
100. Shatirova, M.I. Use of Chemical and Microbiological Methods to Synthesize Natural Polyacetylenes/ M.I. Shatirova, P.Z. Muradov, N.R. Bektashi// *Chemistry of Natural Compounds*, - 2022, 58(1), -p.1-5.

Защита диссертации состоится 20 сентября 2023 г. в 10⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ЕД 1.16 действующего на базе Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Адрес: AZ1025, Баку, пр. Ходжалы, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте <https://www.nkpi.az>

Автореферат разослан по соответствующим адресам 23 июня 2023 г.

Подписано в печать: 22.06.2023

Формат бумаги: 60*90 1/16

Объём: 79 081

Тираж: 70