



С.Ю. Шавшукова



Н.Н. Михайлова

НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДАДЕМИКА Г.А. ТОЛСТИКОВА

Сообщение 1. Озонолиз карбонильных соединений

С.Ю. Шавшукова*, Н.Н. Михайлова**

Аннотация. В обзоре рассмотрены работы по озонолизу непредельных углеводородов, исследованию условий превращений и стереонаправленного синтеза продуктов, полученных в результате озонолиза, выполненные в научной школе академика РАН Г.А. Толстикова под руководством член-корр. АН РБ В.Н. Одинокова. Показаны история, развитие и возможности метода озонолиза.

Ключевые слова: алкены, карбонильные соединения, озонолиз.

Становление нефтепереработки и нефтехимии в Башкирии в 1950–1960-х годах способствовало развитию научных исследований по превращению продуктов переработки нефти в ценные химические продукты и материалы, а также становлению в республике научных школ в области органической химии. Одну из известных научных школ создал и возглавил академик РАН Генрих Александрович Толстиков. В период с 1968 по 1993 г. он работал в Институте химии Башкирского филиала АН СССР сначала в должности заведующего лабораторией, затем директора института [1].

В этот период под его руководством был выполнен непревзойденный по значимости объем исследований по различным направлениям органического синтеза. Одним из направлений этой масштабной деятельности стал озонолиз непредельных углеводородов и исследование реакций полученных полифункциональных соединений.

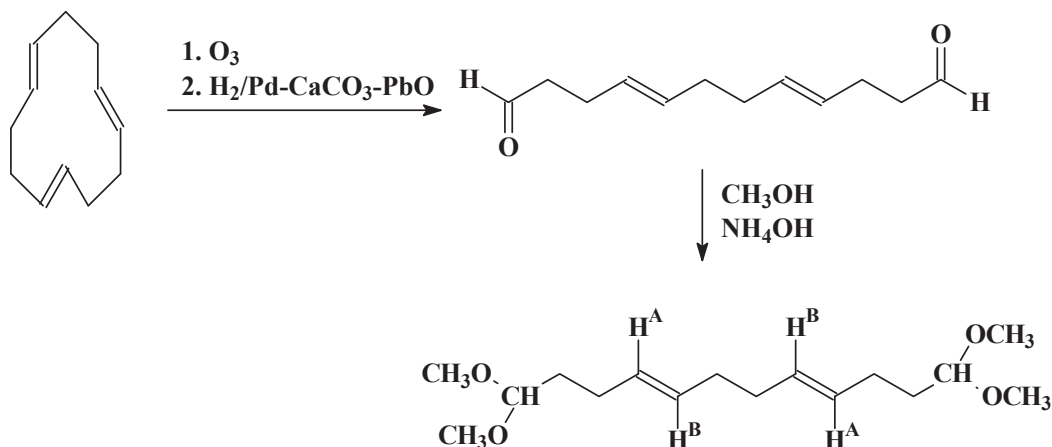
Метод озонолиза ненасыщенных соединений был разработан в 1902 г. химиком Харриесом

(Гарриесом) с целью установления структуры натурального каучука [2]. Долгое время эта реакция служила основным методом определения строения углеводородов.

В настоящее время реакции ненасыщенных углеводородов с озоном являются одним из методов получения различных карбонильных соединений: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, кроме того, озонолиз служит инструментом сложных многостадийных синтезов.

Механизм озонолиза был установлен Р. Кристи в 1950–1956 г. [3]. Процесс озонолиза алкенов протекает в две стадии: первая – присоединение озона по двойной связи с образованием озонида, вторая – гидролиз озонида с образованием продуктов расщепления. Следует отметить, что алкены легко окисляются озоном даже при очень низких температурах.

Недостатком процесса озонолиза, в связи с чем он не так часто используется в органическом синтезе, является вероятность взрыва при разложении



* Шавшукова Светлана Юрьевна – д. т. н., профессор ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (sshavshukova@mail.ru).

** Михайлова Наталья Николаевна – к. х. н., доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ximik2008@mail.ru).

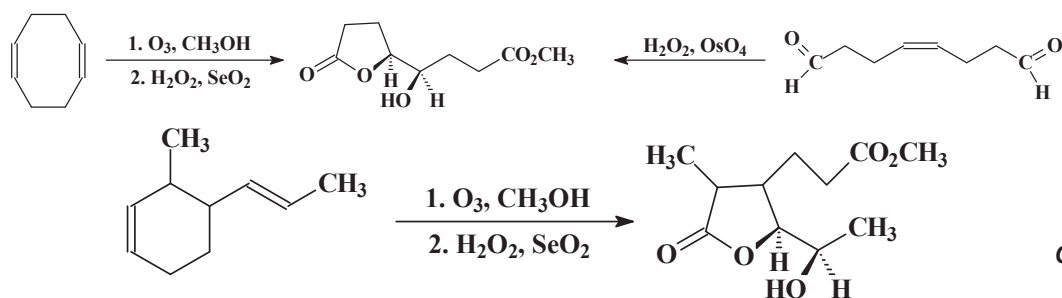


Схема 2

нестабильных озонидов и необходимость применения специальной аппаратуры.

Направлением исследований в области озонолитического синтеза карбоновых кислот и их производных на основе непредельных углеводородов в научной школе Г.А. Толстикова руководил член-корр. АН РБ В.Н. Одинокоев, чья научная деятельность связана с созданием низкомолекулярных биорегуляторов (феромонов и ювеноидов), одной из стадий синтеза которых является контролируемый озонолит природных и синтетических ненасыщенных соединений [4].

Виктор Николаевич Одинокоев внес неоценимый вклад в разработку самого метода озонолитического синтеза, показал возможности и перспективы применения этого способа для целенаправленного стереоспецифического синтеза алифатических и гетероциклических полифункциональных соединений, в частности изопреноидов и половых гормонов насекомых [5].

Представляем краткий обзор результатов, полученных В.Н. Одинокоевым с сотрудниками по реакции озонолитического синтеза и реакциям последующего восстановления окисленных соединений.

С целью получения соединений, используемых в многостадийных синтезах половых аттрактантов насекомых, был исследован селективный озонолит циклических олигомеров 1,3-диенов с последующим гидрированием перекисных продуктов. В качестве исходных соединений были использованы циклические димеры и тримеры бутадиена и изопрена. Наибольшая селективность (до 95%) была достигнута при озонировании в циклогексане. При проведении исследований было обнаружено, что на процесс последующего восстановления перекисного продукта оказывает влияние выбор растворителя, и наиболее результативно последующее гидрирование полученных озонидов протекало в диоксане или ацетоне. Для сохранения второй кратной связи в молекуле применяли расчетное, меньше эквивалентное количество озона. В результате гидрирования были получены стереорегулярные моно- и диальдегиды с одинарными и двойными связями в молекуле [6] (схема 1).

Обнаружено, что при окислительном разложении продуктов частичного озонолитического синтеза циклических олигомеров 1,3-диенов под действием перекиси водорода в присутствии

двуокиси селена образуются (ω -метоксикарбонил)окси- γ -алканолиты. Предложен механизм окисления *цис*-4-октен-1,8-диаль перекисью водорода при использовании в качестве катализатора двуокиси селена, изучены превращения образующихся в результате внутримолекулярной переэтерификации пятичленных лактонов [7] (схема 2).

Известно, что озонолит олефинов также является методом получения карбоновых кислот. Так, озонирование циклогексена в уксусном ангидриде приводит к получению 5-формилвалериановой кислоты, при последующем нагревании которой образуется 1-циклопентен-1-карбоновая кислота [8] (схема 3).

Разработан способ эффективного превращения олефинов в карбоновые кислоты при использовании в качестве среды различных эфиров, когда уже на первой стадии достигается необходимая степень окисления [9].

На основе озонолит соответствующих стереоизомерных 3-метил- Δ^4 -тетрагидрофталеиновых кислот синтезированы четыре новых

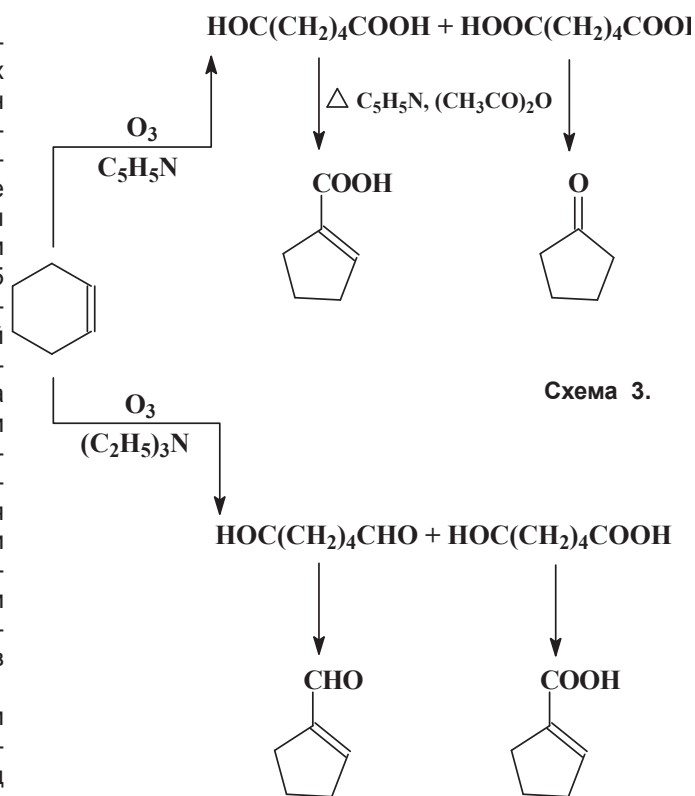


Схема 3.

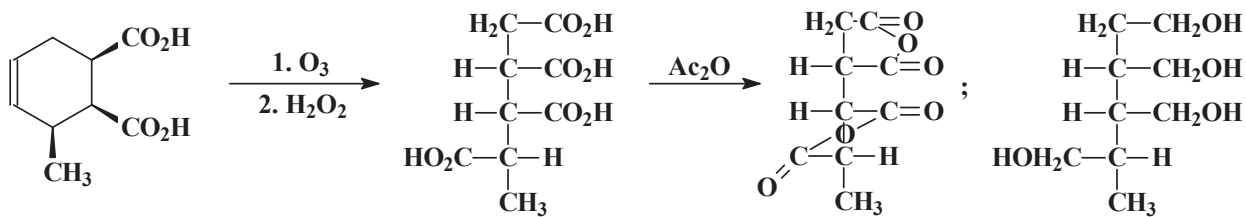


Схема 4

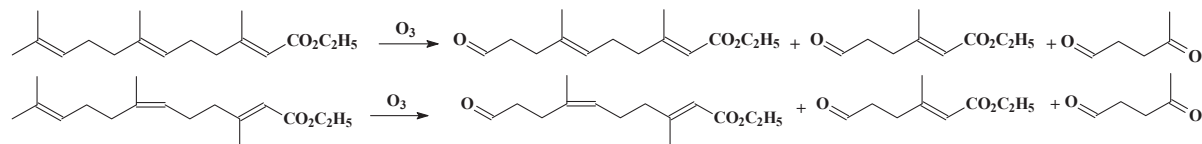


Схема 5

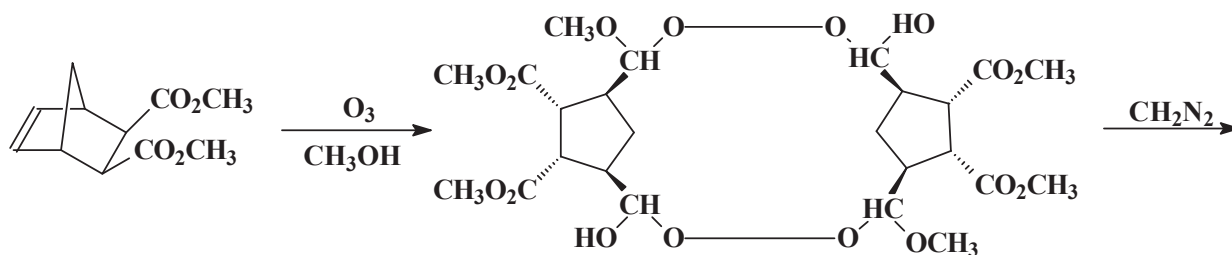


Схема 6

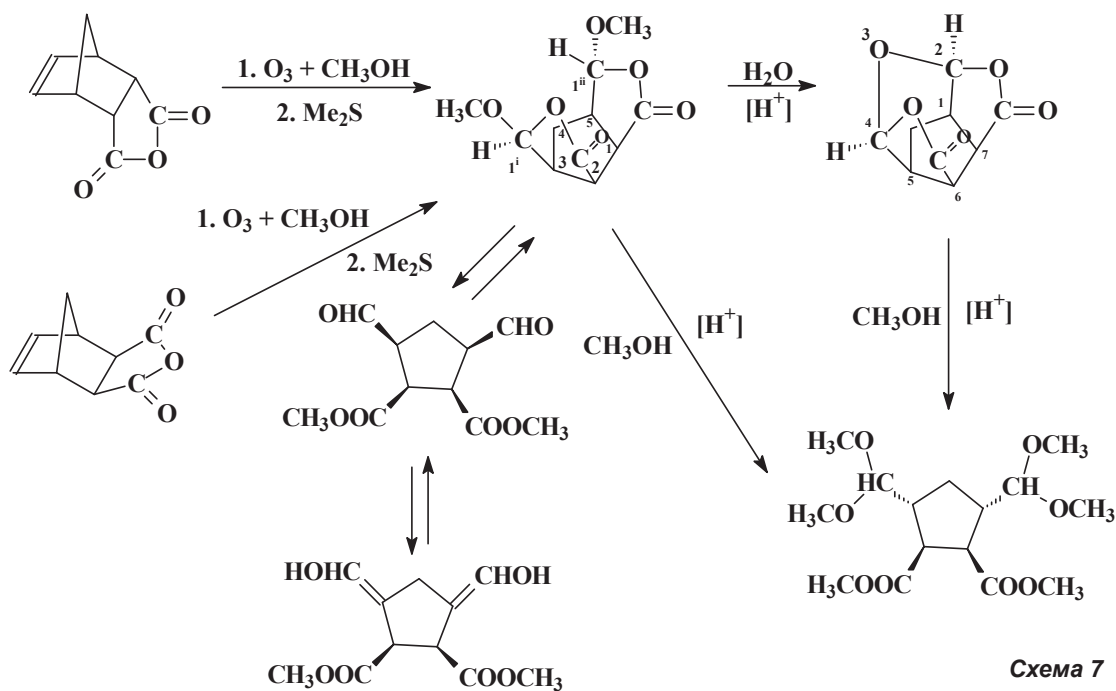
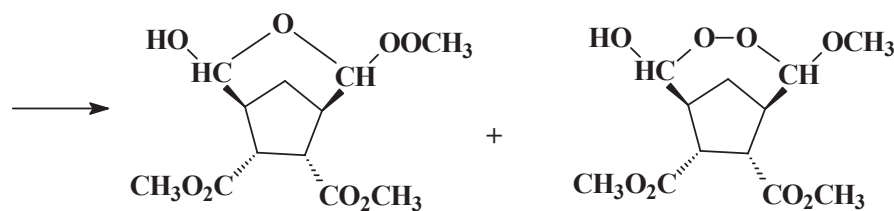


Схема 7

диастереоизомера 1,2,3,4-пентантетракарбоновой кислоты. При действии на полученные продукты уксусного ангидрида образуются соответствующие диангидриды [10] (схема 4).

Возможности частичного озонлиза терминальной двойной связи непредельных соединений продемонстрированы на примере ациклических изопреноидов, которые необходимы для получения полиизопреноидов [11] (схема 4).

Отдельным направлением исследований является процесс восстановления и изучение перекисных продуктов озонлиза, так как при этом образуются соединения со смешанными функциями. Найдено, что при озонировании диметиловых эфиров ряда стереоизомерных карбоновых кислот образуются макроциклические перекиси. Продукты реакции выделены и охарактеризованы [12, 13] (схема 6).

Так, например озонированием стереоизомерных бицикло [2,2,1]гепт-5-ен-2,3-ди- и 2-карбоновых кислот, 2-норборнена и его 5-метилзамещенного производного в эфирных растворителях получены тетрамерные макроциклические перекиси, изомеризация и превращения которых подробно изучены в работе [14].

Восстановлением полученных в результате озонлиза циклоолефинкарбоновых кислот можно получить производные диформилкарбоновых кислот, которые в последующем могут использоваться для синтеза гетероциклических соединений различного функционального назначения [15] (схема 7).

Обнаружено, что использование катализатора SeO_2 при окислении продуктов озонлиза Δ^4 -тетрагидрофталимидов перекисью водорода позволяет проводить реакцию в мягких условиях при минимальном выходе побочных продуктов [16].

Обобщенные результаты озонлитической дециклизации (R)-4-ментен-3-она, исследование его реакционной способности и возможности его применения в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов приведены в работе [17].

Подробно синтез карбоновых кислот и их производных озонлизом углеводородов с терминальной двойной связью проанализирован в работе [18].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-411-020019 «История академических научных школ Республики Башкортостан по химии и их вклад в развитие отечественного ТЭК»).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Наполнение души.** Академик Г.А. Толстиков / *Акад. наук Респ. Башкортостан, Отд-ние хим.-технол. наук, Архив Рос. АН.* – Уфа: Гилем, 2016. 460 с. ISBN 978-5-88185-285-6.
2. **Harries, C.** Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen // *Liebigs Ann.*, 1905, v.343, p. 311.
3. **Ozonation in organic chemistry.** Philip S. Bailey. Ed. by Walter Trahanovsky. Academic Press, NY, 1978.
4. **Одинокое В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Толстиков Г.А.** Озонлиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов // *Успехи химии.* 1995. Т.64, № 6580-608.
5. **Одинокое В.Н.** Контролируемый озонлиз олефинов как основа стереоспецифического синтеза би- и полифункциональных алифатических и гетероциклических соединений : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. Уфа, 1979. 402 с. : ил.
6. **Одинокое В.Н., Ахунова В.Р., Бакеева Р.С., Галеева Р.И., Семеновский А.В., Моисеев А.М., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений IX. Синтез ненасыщенных α,ω -дикарбоновых соединений частичным озонлизом циклических олигомеров 1,3-диенов // *ЖОрХ.* 1977. Т. XIII, вып. 3. С. 532–538.
7. **Одинокое В.Н., Жемайдук Л.П., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XIV. Цис-гидроксилирование продуктов частичного озонлиза циклических олигомеров 1,3-диенов // *ЖОрХ.* 1978. Т. XIV, вып. 8. С. 1617–1626.
8. **Одинокое В.Н., Одинокое А.И., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. II. Получение 5-формилвалериановой кислоты [2,2,1]гепт-5-ен-2,3-ди- и 2-карбоновых кислот. // *ЖОрХ.* 1973. Т. IX, вып.4. С. 671–673.
9. **Одинокое В.Н., Жемайдук Л.П., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XII. О новом озонлитическом синтезе карбоновых кислот // *ЖОрХ.* 1978. Т. XIV, вып. 1. С.54.
10. **Одинокое В.Н., Галеева Р.И., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. I. Диастереоизомерные 1,2,3,4-пентантетракарбоновые кислоты // *ЖОрХ.* 1973. т. IX, вып.4. С. 666–670.
11. **Одинокое В.Н., Ахунова В.Р., Толстиков Г.А., Семеновский А.В., Мизюк В.Л.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XV. Селективный озонлиз изопреноидной группы в линейных изопреноидных соединениях // *ЖОрХ.* 1978. Т. XIV, вып.9. С. 1851–1857.
12. **Одинокое В.Н., Куковинец О.С., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. X. Перекисные продукты озонлиза производных стереоизомерных бицикло [2,2,1]гепт-5-ен-2,3-ди- и 2-карбоновых кислот. // *ЖОрХ.* 1976. Т. XIII, вып. 11. С. 2342.
13. **Одинокое В.Н., Куковинец О.С., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XI. Олигомерные макроциклические перекиси на основе эфиров стереоизомерных бицикло [2,2,1]гепт-5-ен-2,3-ди- и 2-карбоновых кислот // *ЖОрХ.* 1978. Т. XIV, вып. 1. С. 81–90.
14. **Одинокое В.Н., Куковинец О.С., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XIII. Новые олигомерные макроциклические перекиси на основе производных бицикло [2,2,1]гепт-2-ена. // *ЖОрХ.* 1976. Т. XIV, вып. 6. С. 1209–1220.
15. **Одинокое В.Н., Куковинец О.С., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. VIII. Производные диастереомерных 3,5-диформил-1,2-циклопентандикарбоновых и 2,4-диформилциклопентанкарбоновых кислот // *ЖОрХ.* 1976. Т. XII, вып. 3. С. 568–575.
16. **Одинокое В.Н., Галеева Р.И., Толстиков Г.А.** Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. IV. Диастереоизомерные 3,4-дизамещенные N-фенилпирролидоны и N-фенилпирролидин-2,5-дионы // *ЖОрХ.* 1973. Т. IX, вып. 11. С. 2303–2307.
17. **Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Баннова А.В., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.** Озонлиз (R)-4-ментен-3-она в направленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов насекомых // *Вестник Башкирского университета.* 2009. Т. 12, № 1. С. 19.
18. **Гайфутдинова Э.К.** Синтез карбоновых кислот и их производных озонлизом углеводородов с концевой двойной связью // *Автореферат канд. хим. наук. Казань, 1999.*

THE ACADEMICIAN G.A. TOLSTIKOV'S SCIENTIFIC SCHOOL

S.Yu. Shavshukova*, N.N. Mikhailova**

* Dr., professor. Ufa State Petroleum Technical University (sshavshukova@mail.ru).

** PhD., Associate Professor. Ufa State Oil Technical University (ximik2008@mail.ru).

Abstract. The review discusses the work on the ozonolysis of unsaturated hydrocarbons, the study of the conditions of transformations and the stereo-directed synthesis of products obtained in the result of ozonolysis, performed at the academician G.A. Tolstikov's scientific school which was under the leadership of the corresponding member of the AS RB (Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan) V.N. Odinokov. The history, development and capabilities of the ozonolysis method are shown.

Keywords: Alkenes, V.N. Odinokov, G.A. Tolstikov, carbonyl compounds, ozonolysis.

REFERENCES

1. Napolnenie dushi. Akademik G.A. Tolstikov / Akad. nauk Resp. Bashkortostan, Otd-nie khim.-tekhno. nauk, Arkhiv Ros. AN. – Ufa: Gilem, 2016. 460 s. ISBN 978-5-88185-285-6.
2. Harries, C. Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen // Liebigs Ann., 1905, v.343, p. 311.
3. Ozonation in organic chemistry. Philip S. Bailey. Ed. by Walter Trahanovsky. Academic Press, NY, 1978.
4. Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Tolstikov G.A. Ozonoliz nenasyshchennykh soedineniy v sinteze feromonov nasekomykh i yuvenoidov // Uspekhi khimii. 1995. T.64, № 6580-608.
5. Odinokov V.N. Kontroliruemyy ozonoliz olefinov kak osnova stereospetsificheskogo sinteza bi- i polifunksional'nykh alifaticeskikh i geterotsiklicheskh soedineniy : dissertatsiya ... doktora khimicheskikh nauk : 02.00.03. Ufa, 1979. 402 s. : il.
6. Odinokov V.N., Akhunova V.R., Bakeeva R.S., Galeeva R.I., Semenovskiy A.V., Moiseenkov A.M., Tolstikov G.A. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. IX. Sintez nenasyshchennykh α,ω -dikarbonil'nykh soedineniy chastichnym ozonolizom tsiklicheskh oligomerov 1,3-dienov // ZhOrKh. 1977. T. KhIII, vyp. 3. S. 532–538.
7. Odinokov V.N., Zhemayduk L.P., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. Ozonoliz alkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. XIV. Tsis-gidroksilirovanie produktov chastichnogo ozonoliza tsiklicheskh oligomerov 1,3-dienov // ZhOrKh. 1978. T. KhIV, vyp. 8. C. 1617–1626.
8. Odinokov V.N., Odinokova A.I., Tolstikov G.A. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. II. Poluchenie 5-formilvalerianovoy kisloty [2,2,1]sept-5-en-2,3-di- i 2-karbonovykh kislot. // ZhOrKh. 1973. T. IKh, vyp.4. C. 671–673.
9. Odinokov V.N., Zhemayduk L.P., Tolstikov G.A. Ozonoliz alkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. XII. O novom ozonoliticheskom sinteze karbonovykh kislot // ZhOrKh. 1978. T. KhIV, vyp. 1. C. 54.
10. Odinokov V.N., Galeeva R.I., Tolstikov G.A. Ozonoliz alkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. I. Diastereoizomernye 1,2,3,4-pentantetrakarbonovye kisloty // ZhOrKh. 1973. t. IKh, vyp.4. C. 666–670.
11. Odinokov V.N., Akhunova V.R., Tolstikov G.A., Semenovskiy A.V., Mizyuk V.L. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. XV. Selektivnyy ozonolizopropilidenovoy gruppy v lineynykh izoprenoidnykh soedineniyakh // ZhOrKh. 1978. T. KhIV, vyp.9. C. 1851–1857.
12. Odinokov V.N., Kukovinets O.S., Tolstikov G.A. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. X. Perekisnye produkty ozonoliza proizvodnykh stereoizomernykhbitsiklo[2,2,1]sept-5-en-2,3-di- i 2-karbonovykh kislot. // ZhOrKh. 1976. T. XIII, vyp. 11. S. 2342.
13. Odinokov V.N., Kukovinets O.S., Tolstikov G.A. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. XI. Oligomernye makrotsiklicheskie perekisi na osnove efirov stereoizomernykhbitsiklo[2,2,1]sept-5-en-2,3-di- i 2-karbonovykh kislot // ZhOrKh. 1978. T.XIV, vyp. 1. S. 81–90.
14. Odinokov V.N., Kukovinets O.S., Tolstikov G.A. Ozonolizalkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. XIII. Novye oligomernye makrotsiklicheskie perekisi na osnove proizvodnykh bitsiklo[2,2,1]sept-2-ena. // ZhOrKh. 1976. T. XIV, vyp. 6. S. 1209–1220.
15. Odinokov V.N., Kukovinets O.S., Tolstikov G.A. Ozonoliz alkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. VIII. Proizvodnye diastereoemnykh 3,5-diformil-1,2-tsiklopentandikarbonovykh i 2,4-diformiltsiklopentankarbonovykh kislot // ZhOrKh. 1976. T. XII, vyp. 3. S. 568–575.
16. Odinokov V.N., Galeeva R.I., Tolstikov G.A. Ozonoliz alkenov i izuchenie reaktsiy polifunksional'nykh soedineniy. IV. Diastereoizomernye 3,4-dizameshchennye N-fenilpirrolidony i N-fenilpirrolidin-2,5-diony // ZhOrKh. 1973. T. IX, vyp. 11. S. 2303–2307.
17. Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Bannova A.V., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. Ozonoliz (R)-4-menten-3-ona v napravlenom sinteze nizkomolekulyarnykh bioregulyatorov nasekomykh // Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2009. T. 12, № 1. S. 19.
18. Gayfutdinova E.K. Sintez karbonovykh kislot i ikh proizvodnykh ozonolizom uglevodorodov s kontsevoy dvoynoy svyaz'yu // Avtoreferat kand. khim. nauk. Kazan', 1999.