

УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩИЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АРЫСТАНОВА САЯ КОНЫСБАЙКЫЗЫ

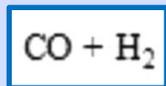
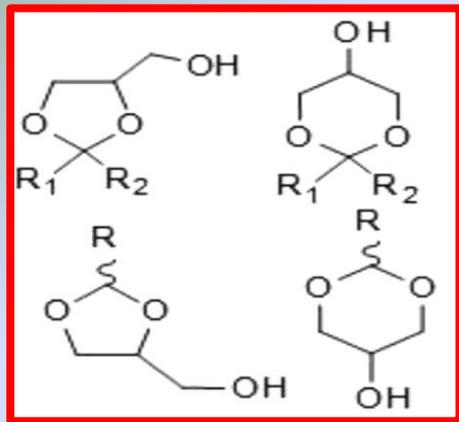
Изучение стереохимии циклических формалей глицерина методом ЯМР- спектроскопии



научные руководители:
д.х.н., проф. Султанова Р.М.
к.х.н., н.с. Байкова И.П.

2016

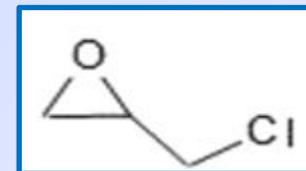
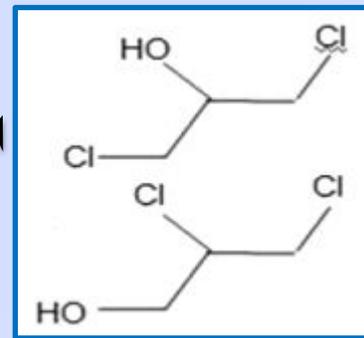
Примеры реакций с участием глицерина в качестве исходного сырья



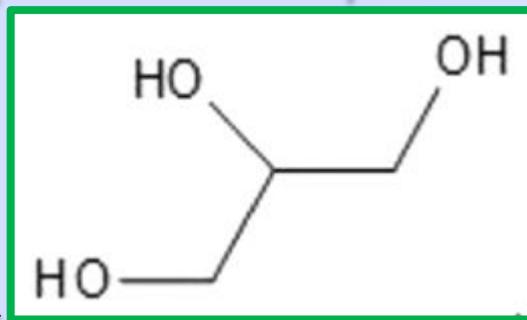
ацетилизация

риформинг

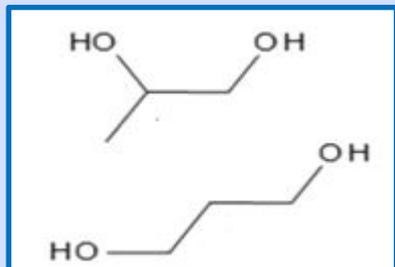
хлорирование



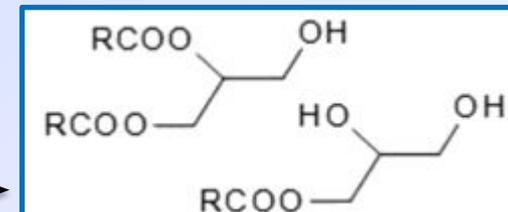
дегидрохлорирования



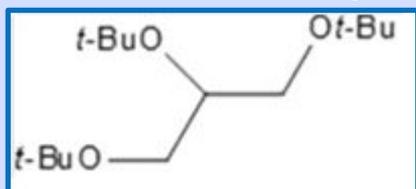
редукция



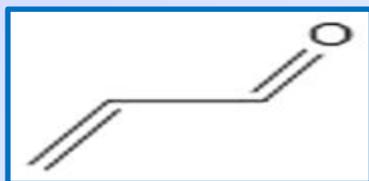
эстерификация



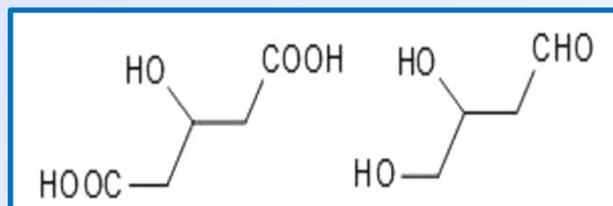
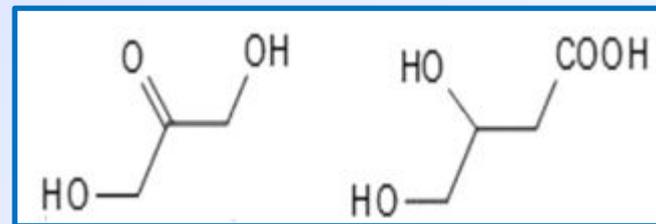
этерификация



дегидратация



окисление



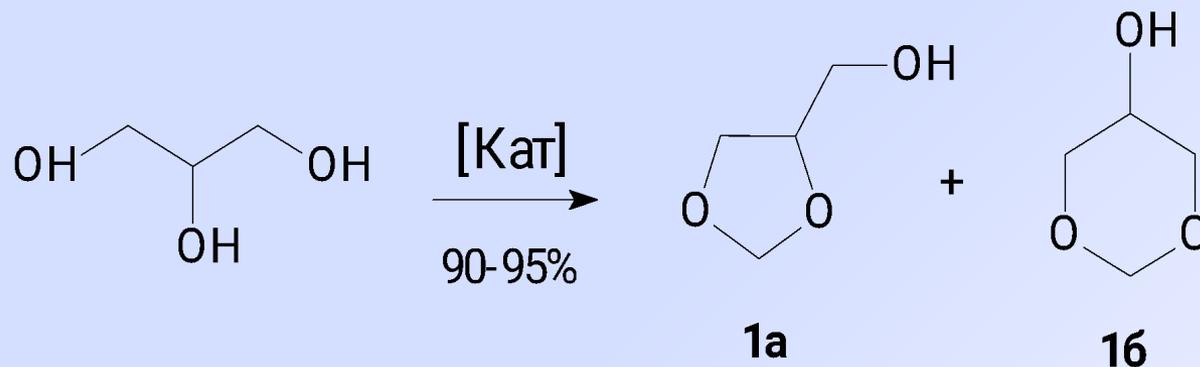
ЦЕЛЬ

Изучение конденсации глицерина и параформа в присутствии кислотных катализаторов с применением спектроскопии ЯМР для создания удобных методов разделения пяти и шести членных циклических формалей глицерина.

ЗАДАЧИ:

- 1 Синтез циклических формалей глицерина в присутствии кислотных катализаторов и проведение их химических трансформаций (О-алкилирования, хлорирования).
- 2 Установление структуры полученных соединений методом одномерной и двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР.
- 3 Изучение влияния температуры, природы растворителя, рН-среды на смещение динамического равновесия изомерной смеси 5-ти и 6-ти циклических формалей глицерина.

Синтез циклических формалей глицерина



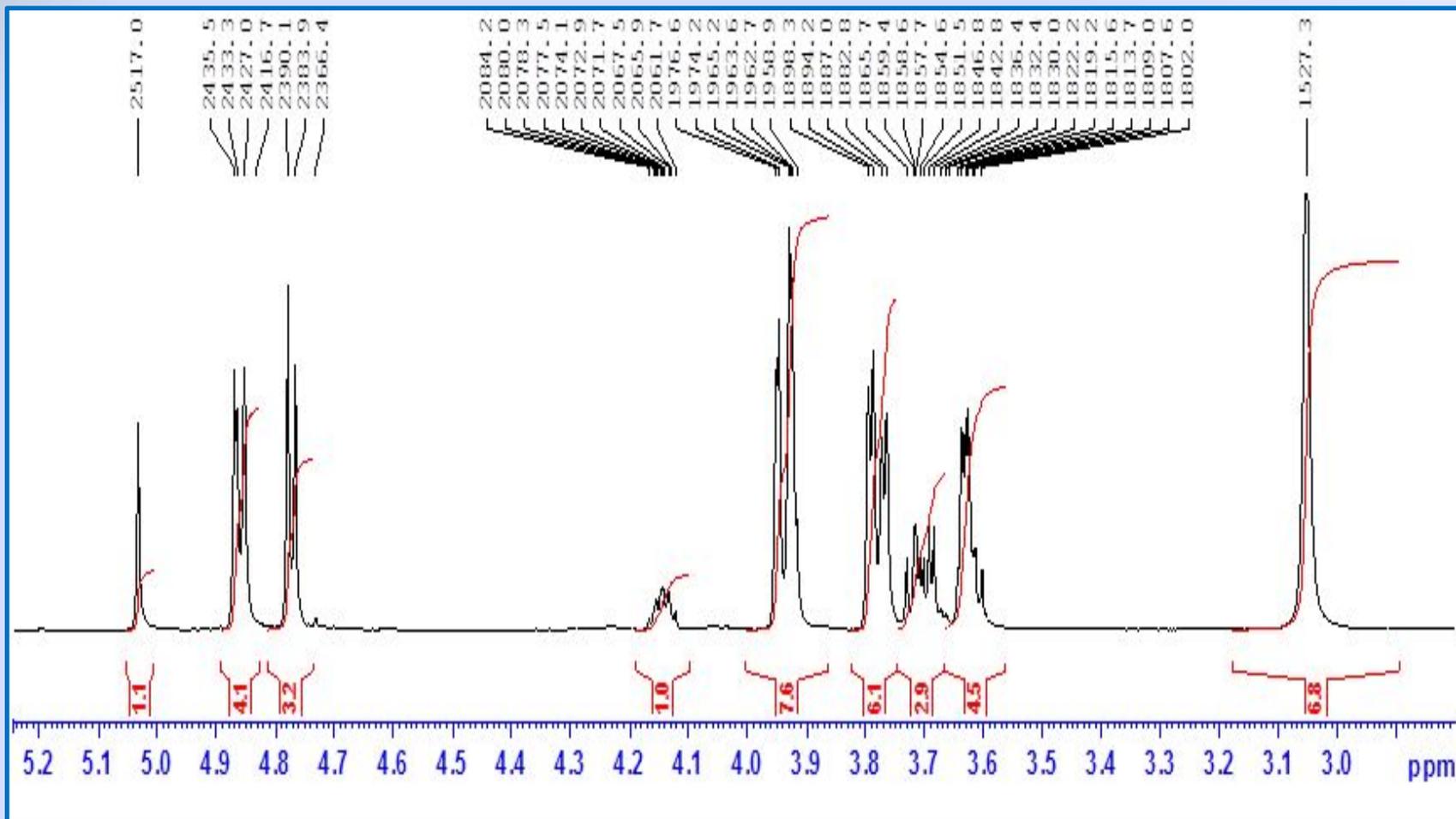
Реагенты и условия: а) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n \approx 8-100$), толуол, 100°C , 6 ч;

Кат.	Выход* 1a+1b, (%)	Соотношение **1a : 1b	
КУ-2	95	25	75
H_2SO_4	90	31	69
ПТСК	94	29	71

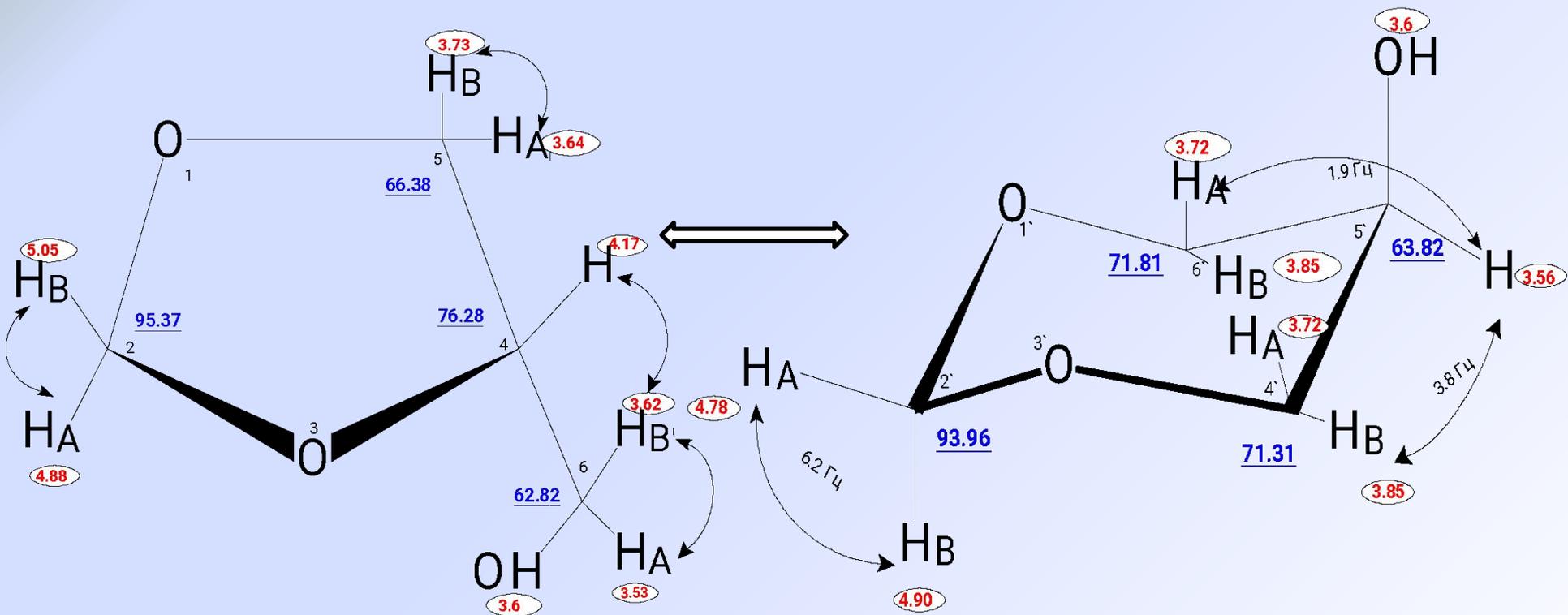
*Практический выход

** соотношение изомеров определено по спектрам ЯМР ^1H

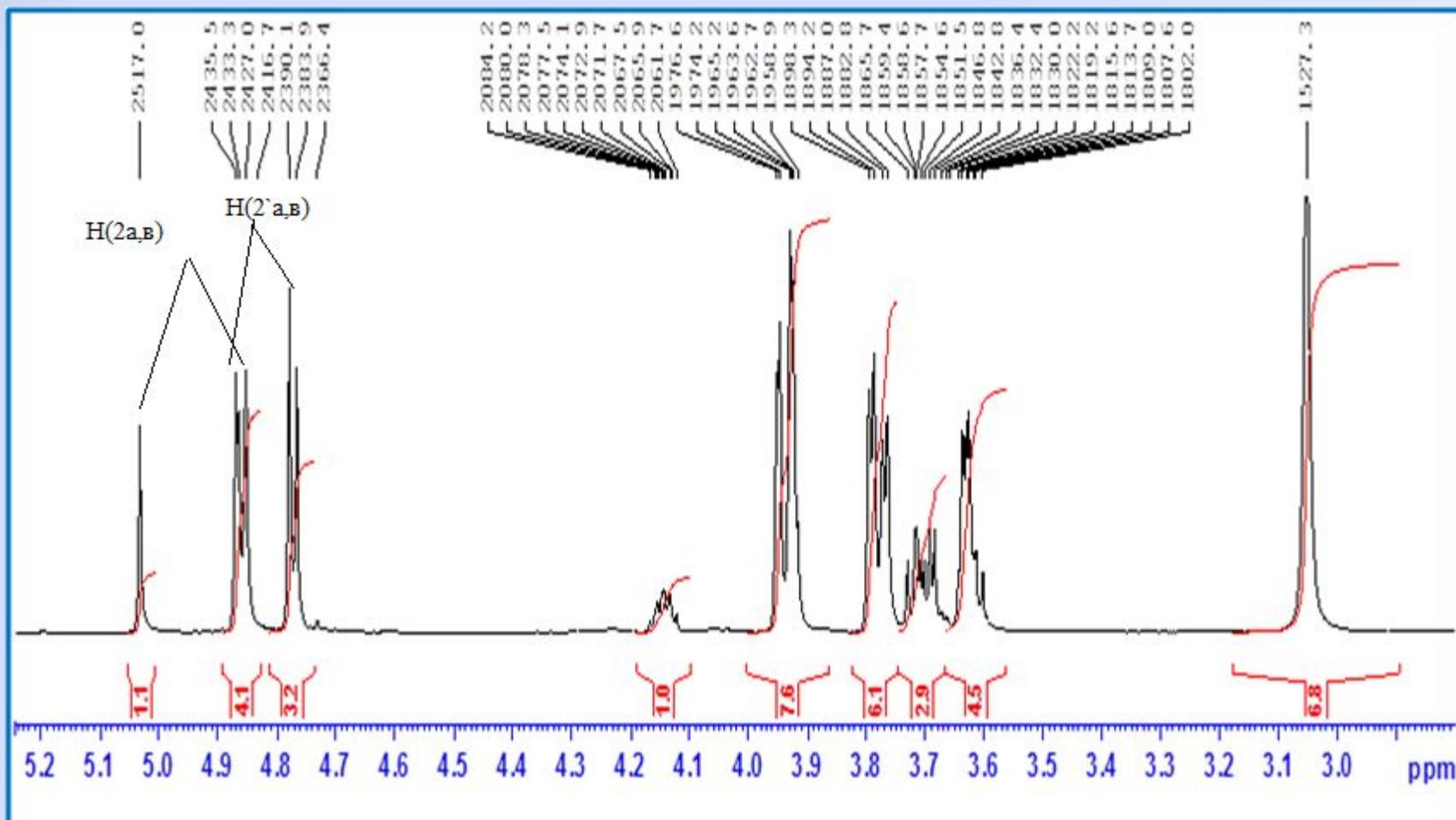
Спектр ЯМР ^1H смеси спиртов смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1б**



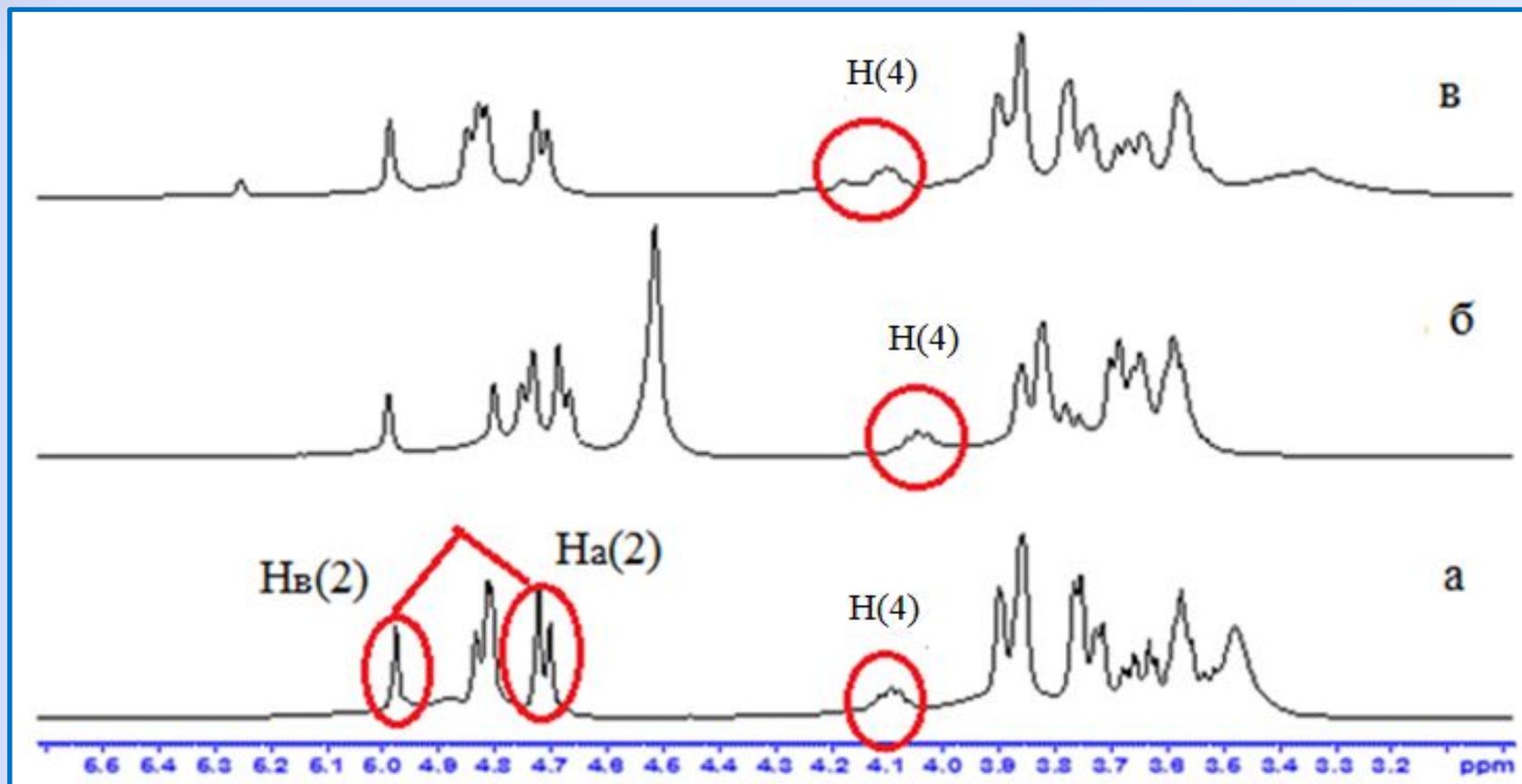
Отнесение сигналов 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1b**



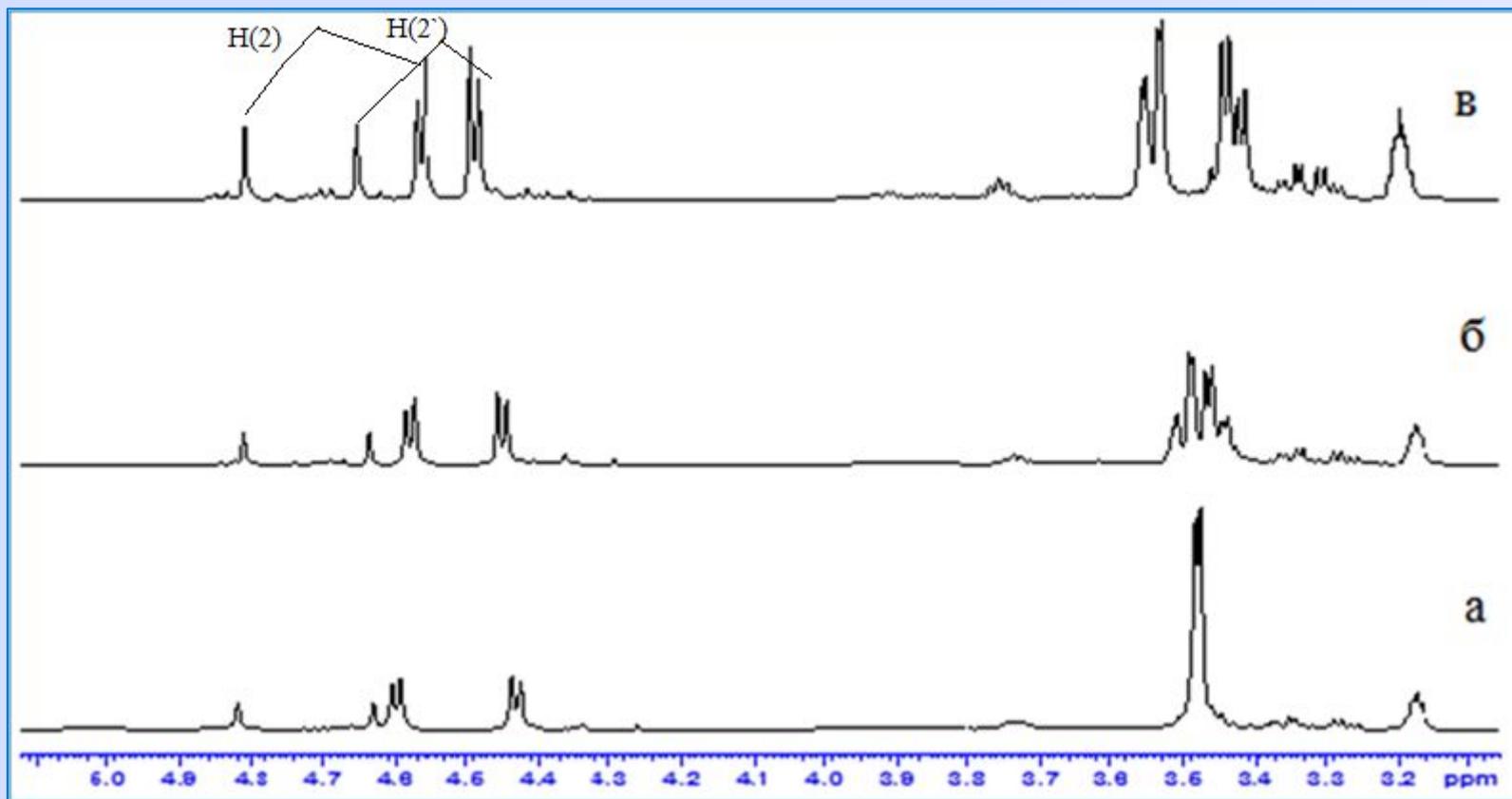
Фрагмент спектра ЯМР ^1H смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана 1а и 5-гидрокси-1,3-диоксана 1б во времени : а) через 1 час; б) через сутки; в) через неделю (CDCl_3 , 25 °С, 300 МГц)



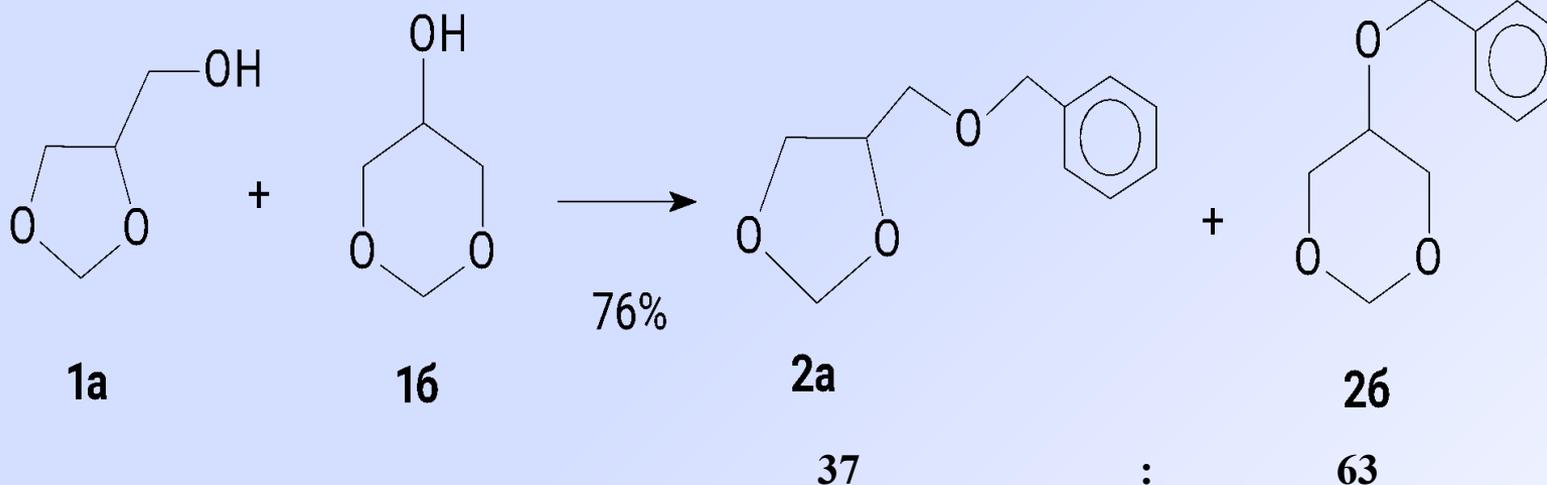
Фрагмент спектра ЯМР ^1H смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1б** в различных растворителях:
а) CDCl_3 ; б) C_6D_6 ; в) $\text{CDCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$



Фрагмент спектра ЯМР ^1H смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1б** при разных температурах:
а) 20°C, б) 40° С, в) 80°C (толуол-d8, 500МГц)**

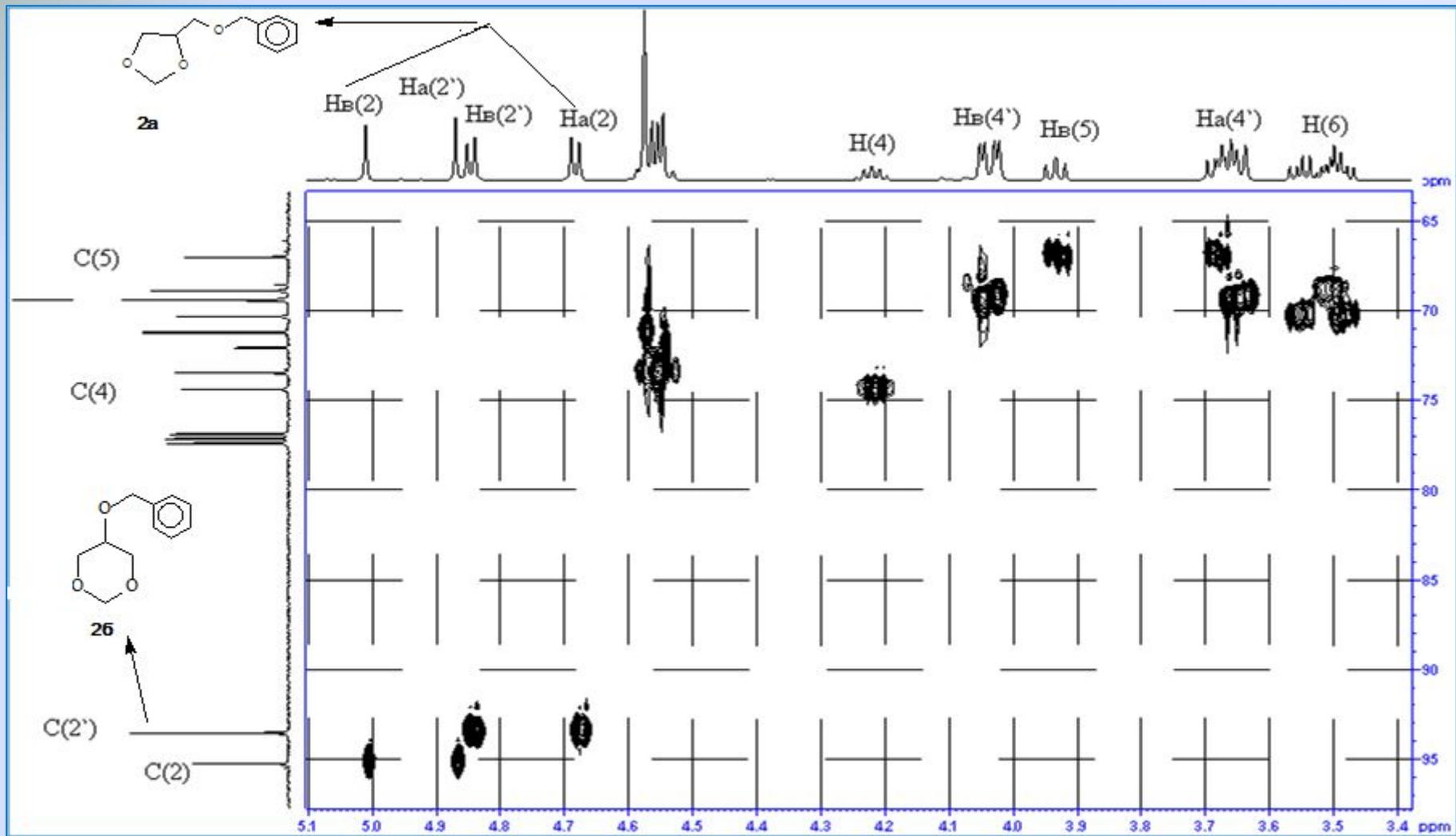


Синтез 4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана



Реагенты и условия: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, 50%-ный р-р NaOH , катамин АВ ([$\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+ \text{Cl}^-$), толуол, 70°C, 1 ч;

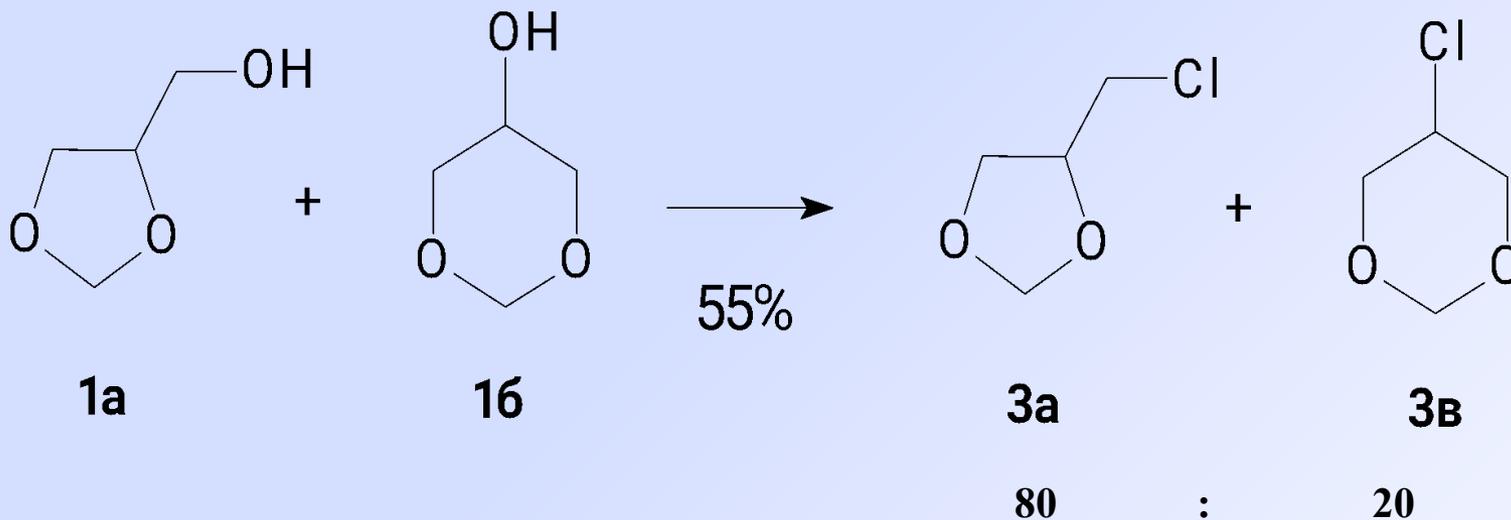
Отнесение сигналов замещенных гетероциклов 4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана



Фрагмент спектра HSQC

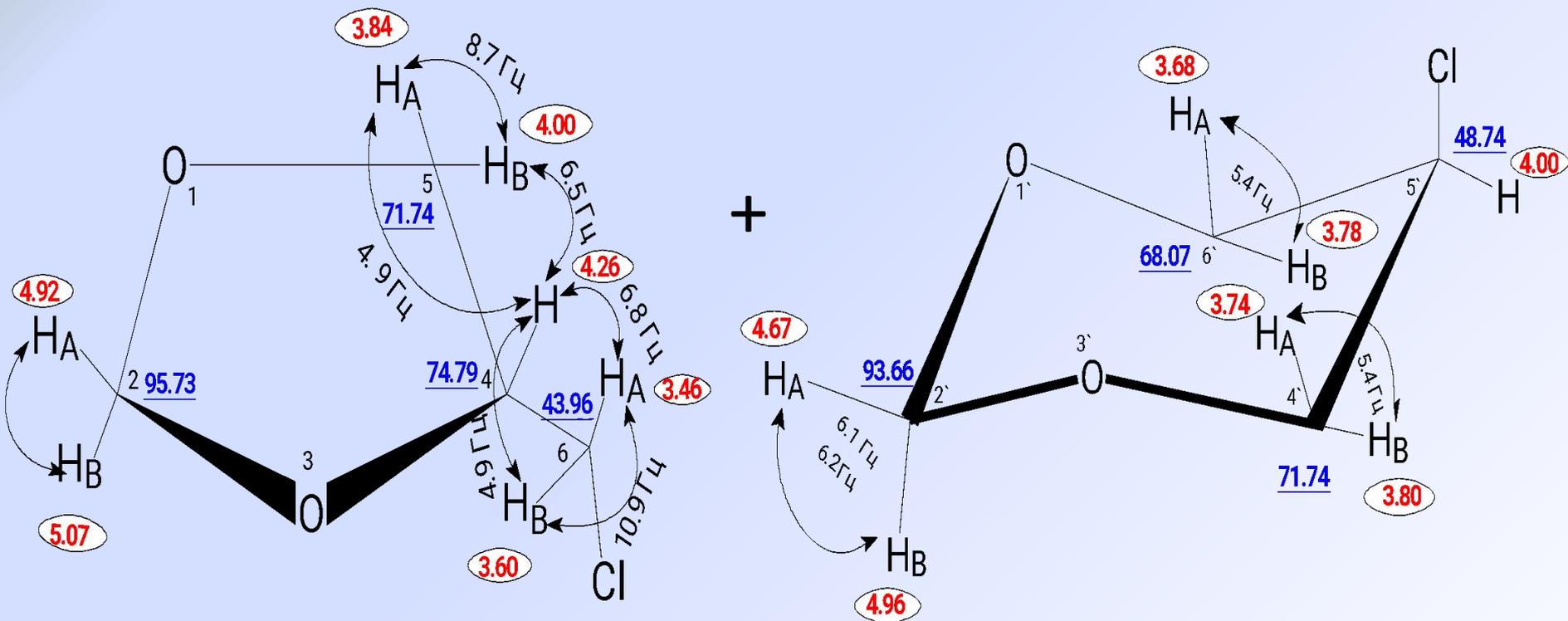
4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана

Синтез 4-хлорметил-1,3-диоксолана и 5-хлор-1,3-диоксана



Реагенты и условия: SOCl_2 , пиридин, 55-60 °C, 6 ч

Отнесение сигналов замещенных гетероциклов смеси 4-хлорметил-1,3-диоксолана и 5-хлор-1,3-диоксана



Выводы

- 1 Синтезированы циклические формали глицерина и проведены их химические трансформации (О-алкилирования, хлорирования)
- 2 Методом одномерной и двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР установлены структуры полученных соединений. Найдены все параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и сделаны полные отнесения химических сдвигов, величин КССВ к соответствующим углеродным атомам и протонам.
- 3 Показано, что динамическое равновесие 5-ти и 6-ти циклических формалей глицерина не зависит от растворителя, температуры, рН среды.