

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

МАГИСТРАНТ

АРЫСТАНОВА С.К.

# Циклические формали глицерина: синтез, изучение строения, превращения



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

2016

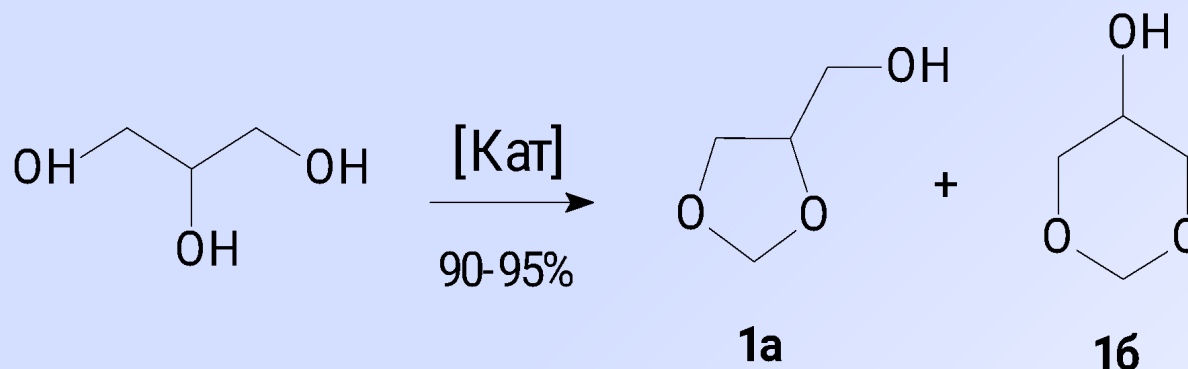
## **ЦЕЛЬ**

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 проведены 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,  $100^\circ\text{C}$ , 6 ч;

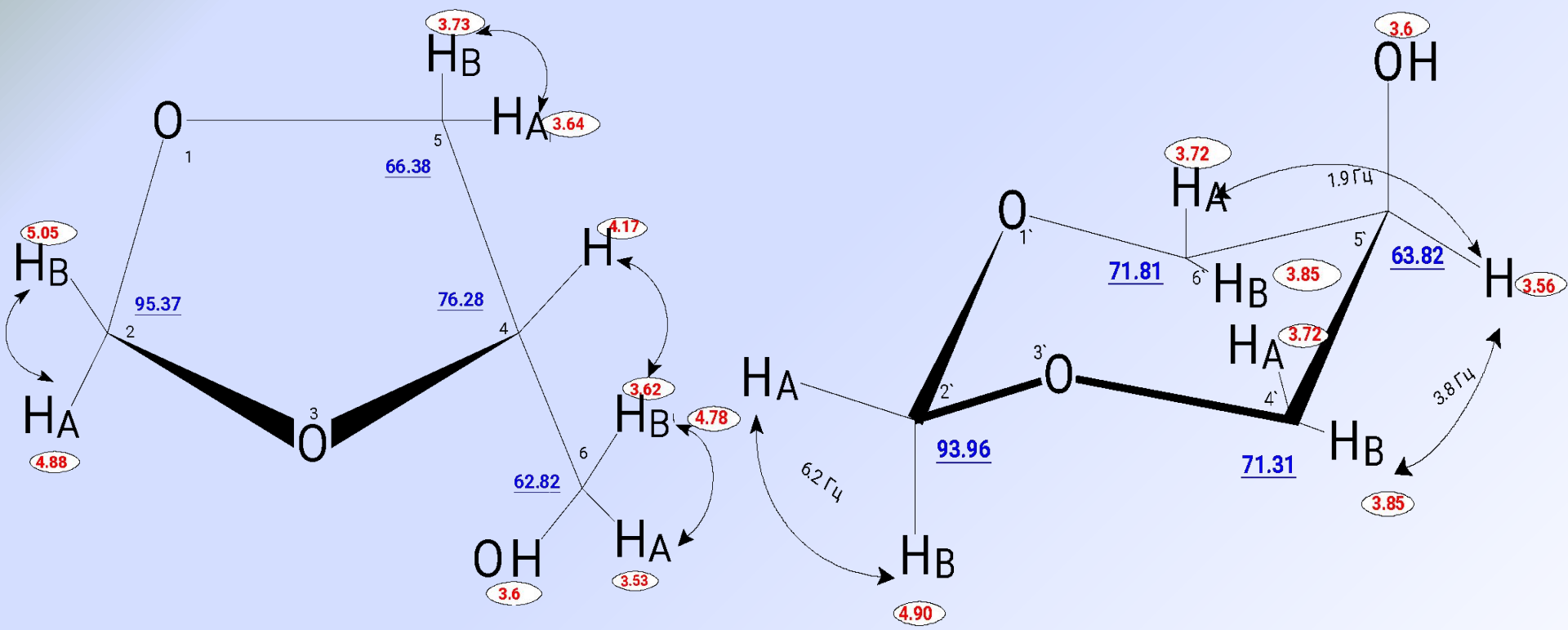
Кат.	Выход* 1a+1b, (%)	Соотношение **1a : 1b	
КУ-2	95	25	75
$\text{H}_2\text{SO}_4$	90	31	69
ТПСК	94	29	71

\*Практический выход

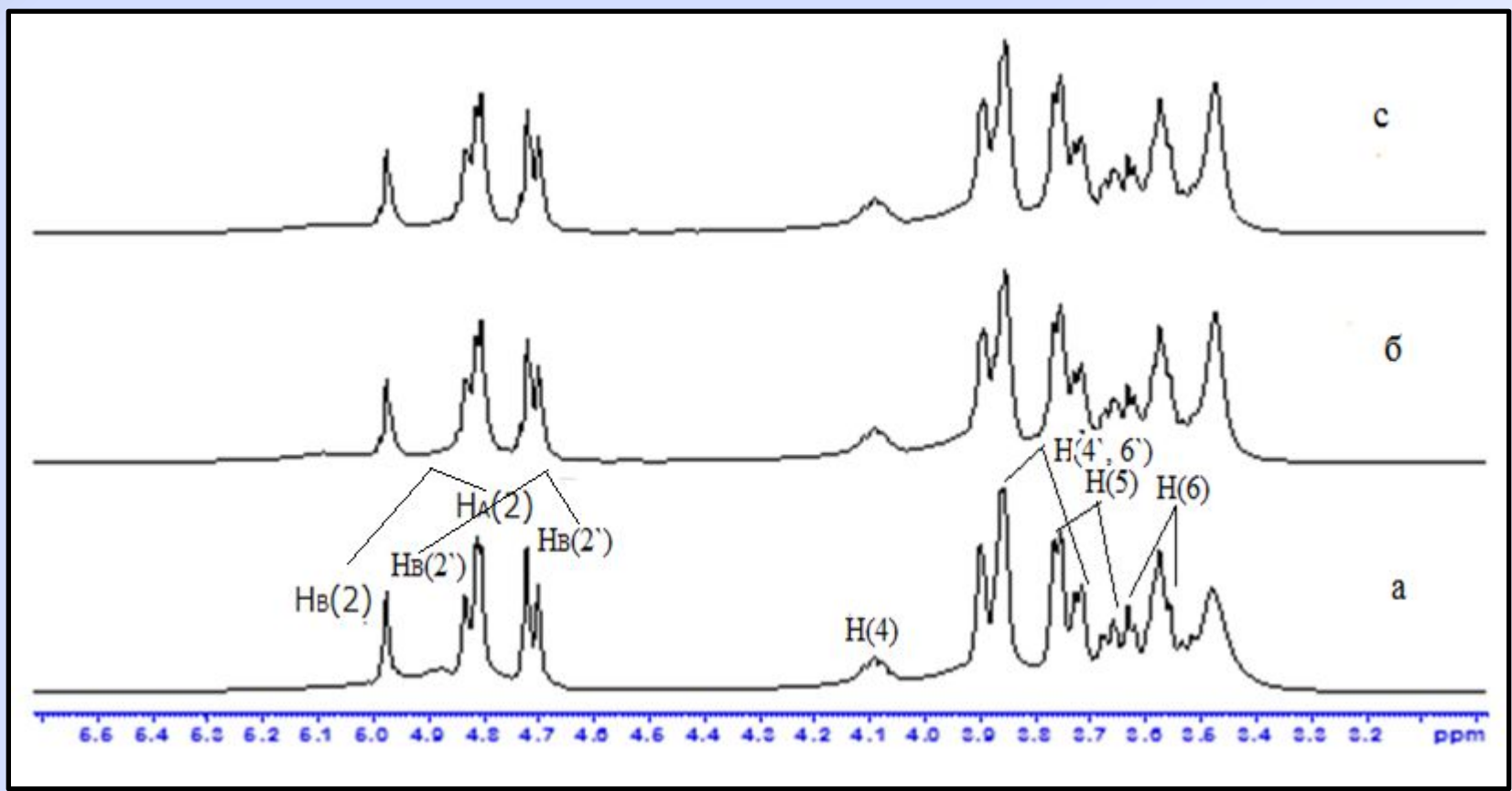
\*\* соотношение изомеров определено по спектрам ЯМР

$^1\text{H}$

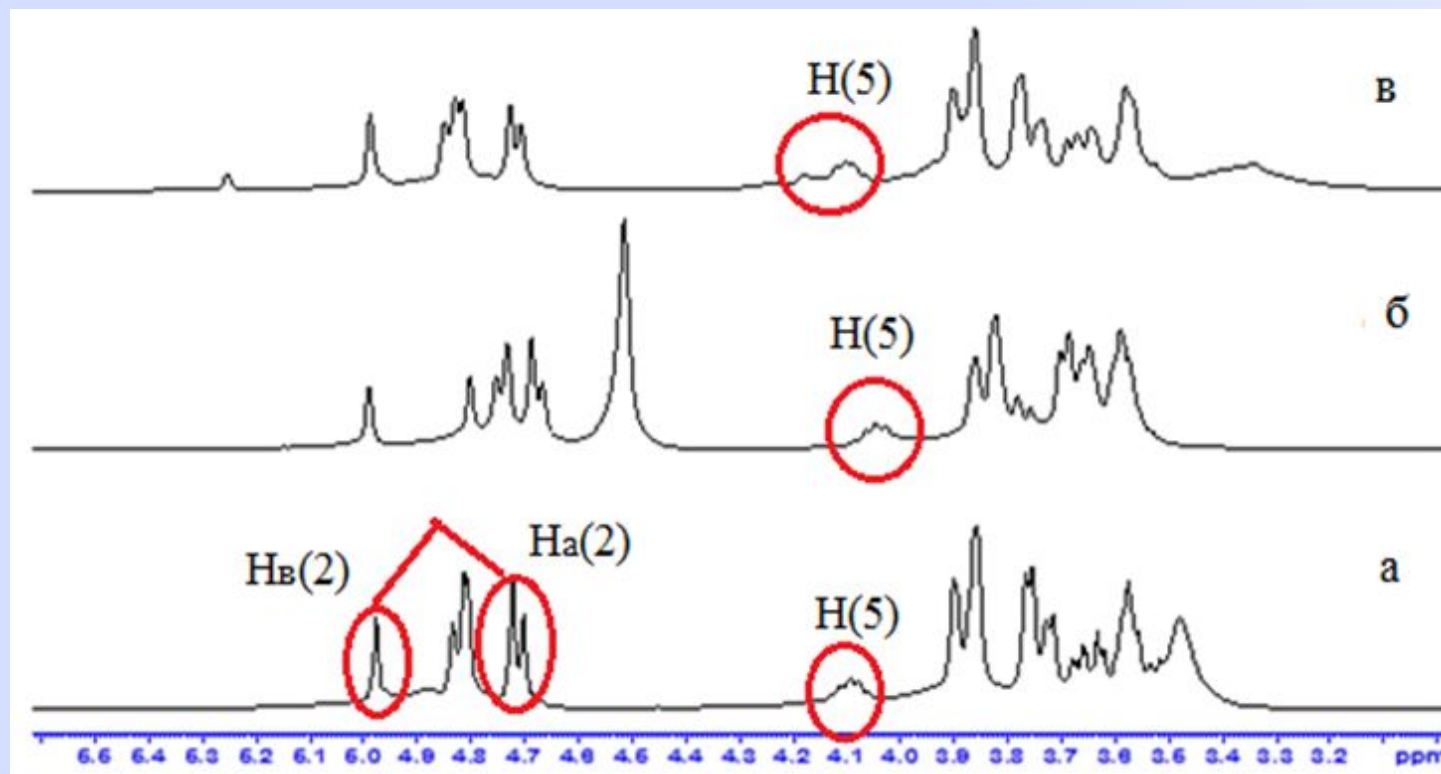
# Отнесение сигналов 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана 1а и 5-гидрокси-1,3-диоксана 1б



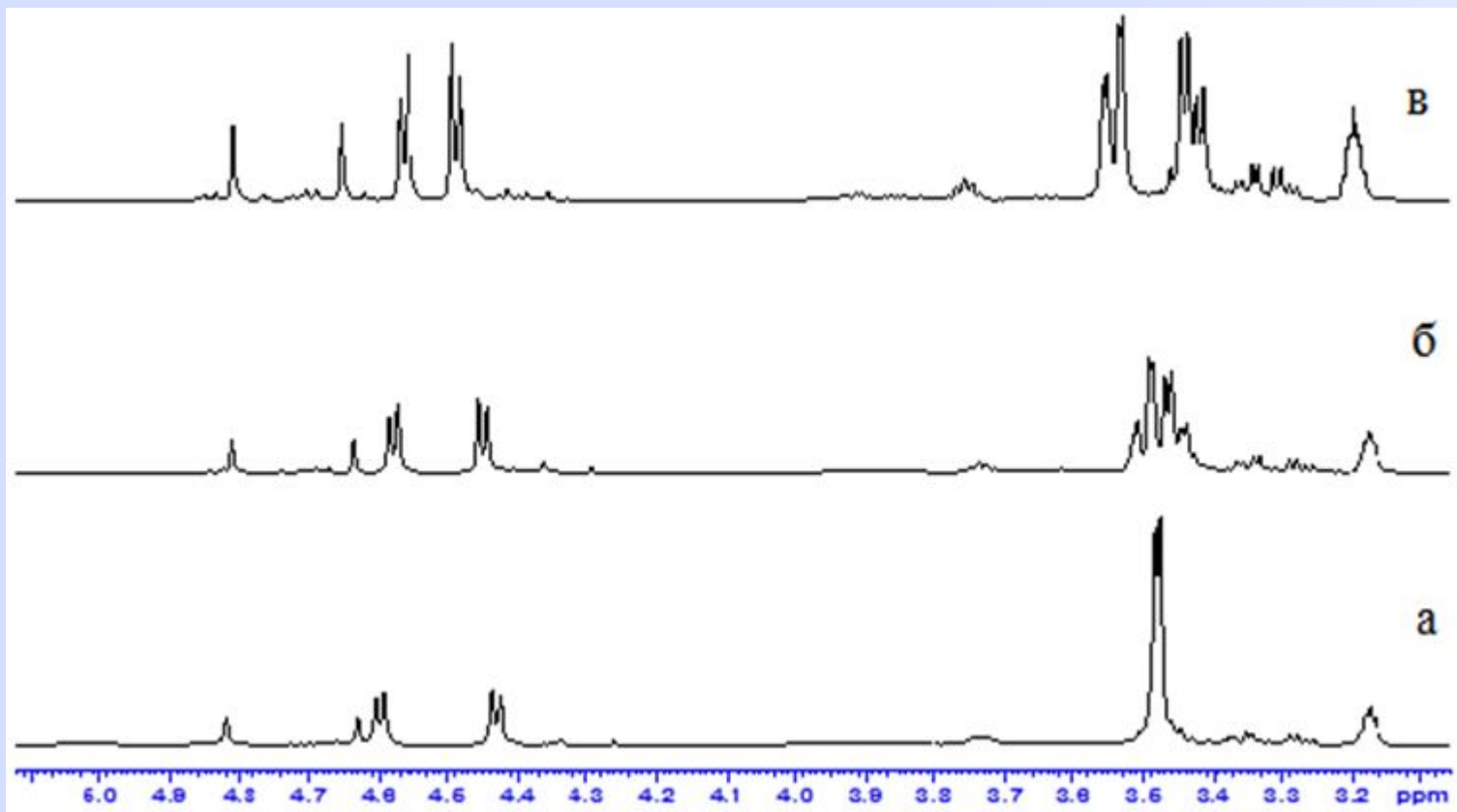
Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксолана **1b** во времени : а) через 1 час; б) через сутки; в) через неделю ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 МГц)



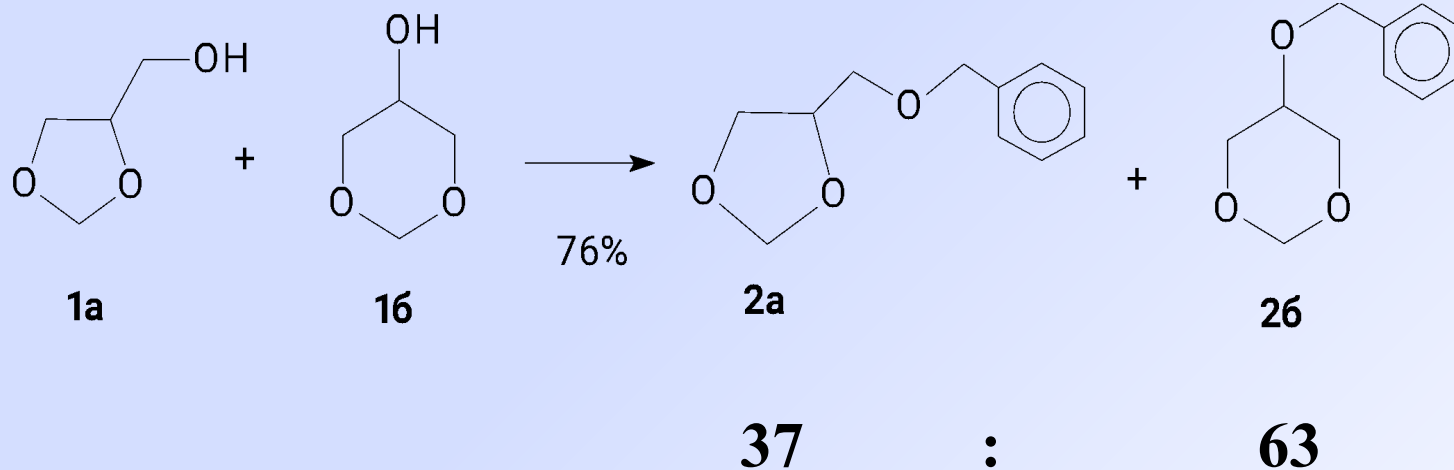
Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1b** в различных растворителях: а)  $\text{CDCl}_3$ ; б)  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; в)  $\text{CDCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$



Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  смеси 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **1a** и 5-гидрокси-1,3-диоксана **1б** при разных температурах: а) 20°C, б) 40°C, в) 80°C (толуол-d<sub>8</sub>, 500МГц)



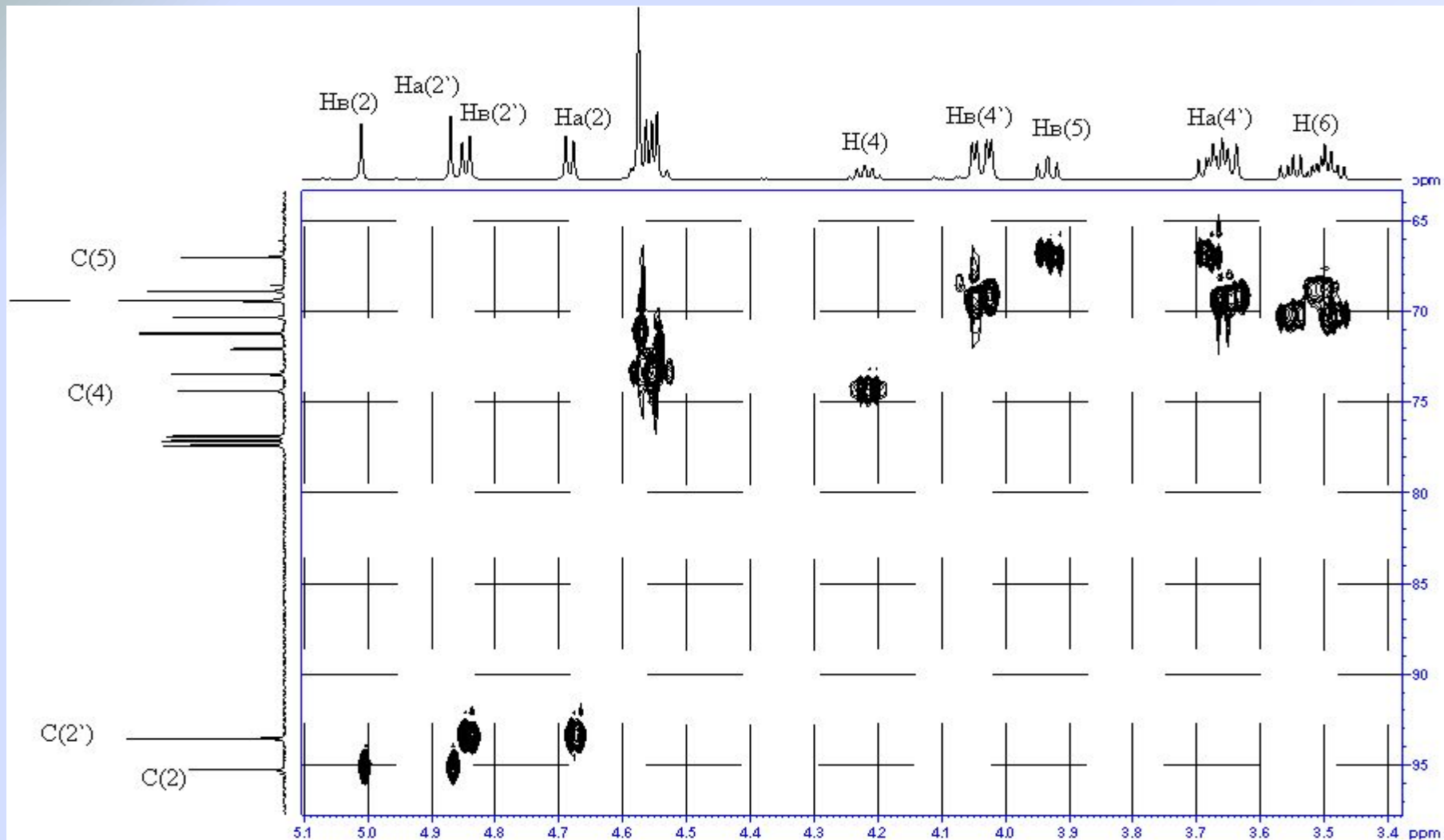
## Синтез 4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана



Реагенты и условия: VnCl, 50%-ный р-р NaOH, Q+Cl<sup>-</sup>, толуол, 70 °С, 1 ч;



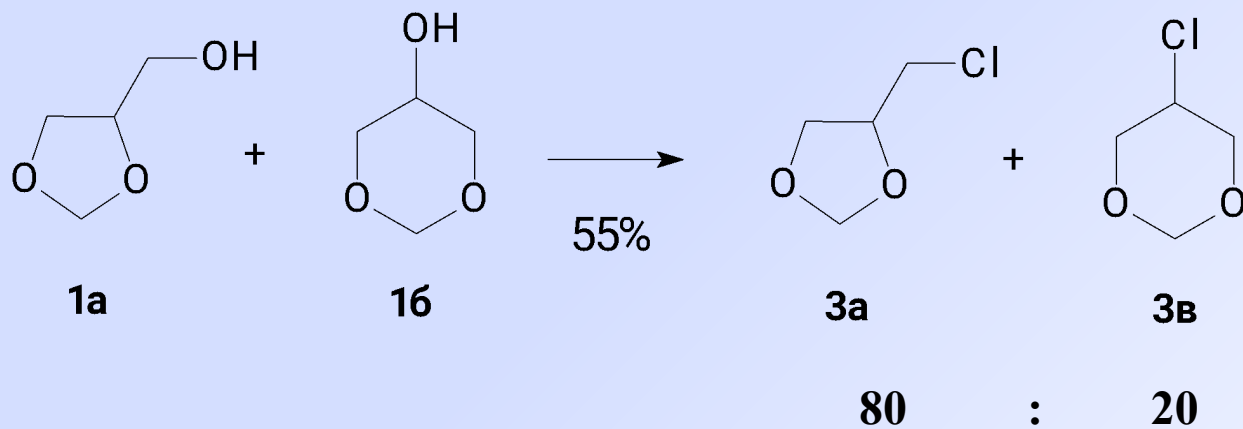
# Отнесение сигналов замещенных гетероциклов 4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана



Фрагмент спектра HSQC

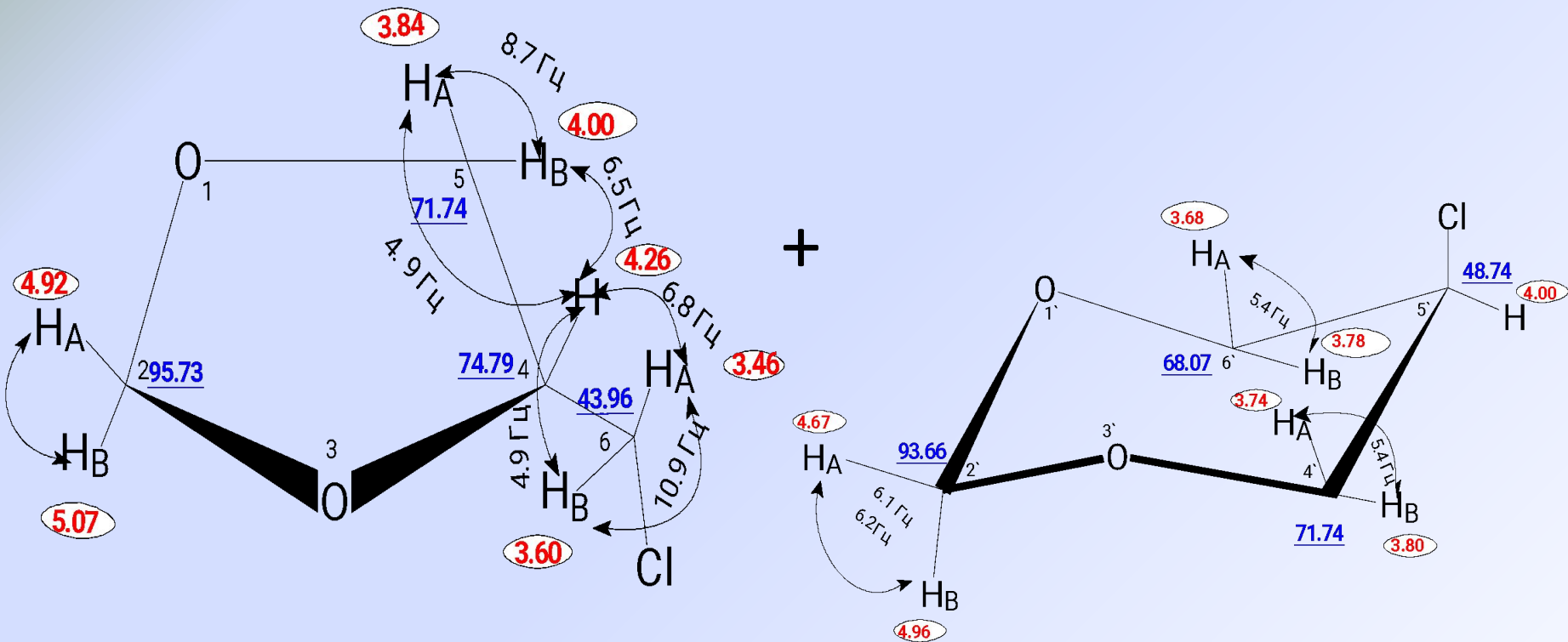
4-[(бензилокси)метил]-1,3-диоксолана и 5-(бензилокси)-1,3-диоксана

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



Реагенты и условия:  $\text{SOCl}_2$ , 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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.