

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ФОРМАЛЕЙ ПОЛИОЛОВ

© 2020 г. Г. З. Раскильдина^{a,*}, Ш. Ш. Джумаев^a, Ю. Г. Борисова^a,
Л. В. Спирихин^b, С. С. Злотский^a

^a Уфимский государственный нефтяной технический университет,
ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

^b Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июня 2019 г.

После доработки 19 июня 2019 г.

Принято к печати 23 июня 2019 г.

Синтезированы формали полиолов – дипентаэритрита, диэтриола и диглицерина. На их основе получены сложные эфиры и карбаматы.

Ключевые слова: дипентаэритрит, диэтриол, диглицерин, изоцианат, хлорангидрид монохлоруксусной кислоты

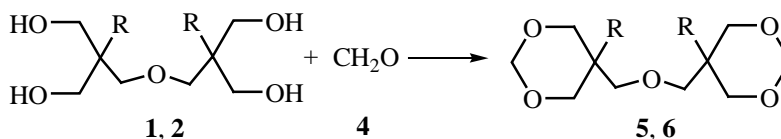
DOI: 10.31857/S0044460X20010011

Известно, что конденсация триолов с карбонильными соединениями приводит к смеси 5- и 6-звенных 1,3-диоксациклоалканов [1, 2]. Эти соединения и их производные используются в качестве компонентов моторных топлив, ингибиторов коррозии, а также реагентов в синтезе фармацевтических препаратов [3, 4]. Циклические ацетали 1,1,1-триоксиметилалканов и пентаэритрита находят применение в качестве компонентов полимерных материалов и покрытий [5, 6]. В последние годы расширяется объем производства и области использования простых и сложных эфиров, аминов и других моно-, олиго- и полимерных соединений на основе тетра- и гексаолов – димеров глицерина, этриола и пентаэритрита [7, 8]. В этой связи мы изучили конденсацию полиолов – дипентаэритрита **1**, диэтриола **2**, и диглицерина **3** с параформом **4** и осуществили некоторые превращения полученных гетероциклических спиртов (формали дипентаэритрита **5**).

Конденсация полиолов **1** и **2** с параформом **4** в присутствии 1%-ной серной кислоты при 80°C приводит к формалим дипентаэритрита **5** и диэтриола **6** с выходом 75 и 90% соответственно (схема 1). Методом конкурентных реакций, сравнением выходов формалей **5** и **6** в реакции конденсации полиолов **1** и **2** с параформом **4**, показано, что диэтриол **2** в 4 раза активнее дипентаэритрита **1** (соотношение реагентов **1:2:4** = 1:1:0.5). По данным хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР, гетероциклы **5** и **6** представляют собой смесь изомеров **5a**, **6** и **6a**, **6** в соотношении 3:1 и 6:5 соответственно (схема 2).

Изомеры **5a**, **6** и **6a**, **6** различаются ориентацией заместителя в положении 5 цикла – диаксиальное положение для изомеров **5a** и **6a** и аксиально-экваториальное для изомеров **5b** и **6b**. Преобладание изомера **5a** над **5b** объясняется наличием двух внутримолекулярных водородных связей при диаксиальной ориентации CH₂OH-групп. В производном

Схема 1.



R = CH₂OH (**1**, **5**), C₂H₅ (**2**, **6**).

Таблица 2. Данные ЯМР для соединений **8а**, **б** и **10а**, **б**

№ атома	8а		8б		10а		10б	
	δ_{H} , м. д. (J , Гц)		δ_{H} , м. д. (J , Гц)	δ_{C} , м. д.	δ_{H} , м. д. (J , Гц)	δ_{C} , м. д.	δ_{H} , м. д. (J , Гц)	δ_{C} , м. д.
2	4.80 д ($J = 5.0$)	94.2	4.55 д ($J = 3.3$)	94.2	4.95 с	93.9	4.95 с	93.9
4	3.40–3.43 м	69.1	3.40–3.43 м	69.2	3.60–3.65 м	69.1	3.60–3.65 м	68.8
5								
6	–	41.0	–	40.9	–	39.1	–	39.1
7	3.75 с	64.7	3.75 с	63.8	4.00 с	63.4	4.00 с	63.1
8								
9	–	41.0	–	40.9	–	39.1	–	39.1
10	3.40–3.43 м	69.1	3.40–3.43 м	69.2	3.60–3.65 м	69.1	3.60–3.65 м	68.8
11								
13	4.80 д ($J = 5.0$)	94.2	4.55 д ($J = 3.3$)	94.2	4.95 с	93.9	4.95 с	93.9
14	4.25 с	70.0	4.25 с	70.0	4.38–4.42 м	70.5	4.38–4.42 м	70.5
15								
16, 17	–	166.8	–	167.0	–	153.8	–	153.7
18, 19	4.10 с	38.8	4.10 с	38.8	8.10 с	–	8.10 с	–
20–31	–		–		7.46–7.80 м	118.4–140.5	7.46–7.80 м	118.4–140.5

ветственно, при 3.66 и 3.68–3.70 м. д. и указывают на присутствие двух стереоизомеров. Протоны эфирной группы CH_2O в спектре изомера **5а** резонируют при 3.52 м. д., а в случае изомера **5б** – при 3.54 м. д. Согласно интегральной интенсивности протонов ОН-групп, отношение стереоизомеров составляет **5а:5б** = 3:1. Преобладание диаксиального стереоизомера **5а** объясняется его стабилизацией за счет внутримолекулярной водородной связи.

В спектрах ЯМР ^{13}C значения химических сдвигов для хиральных центров C^6 и C^9 проявляются при 39.8 (**5а**) и 39.0 м. д. (**5б**). Углероды $\text{C}^{7,8}$ при ОН-группе для стереоизомера **5а** проявляются в области 62.2 м. д., для аксиально-экваториального стереоизомера **5б** – при 63.4 м. д.

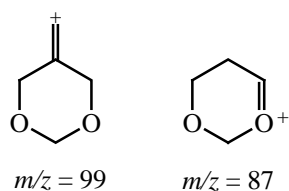
В спектре ЯМР ^1H смеси формалей диэтриола **6а**, **б** сигналы протонов групп C^7H_2 и C^8H_2 наблюдаются при 1.25 (для минорного аксиально-экваториального стереоизомера **6б**) и 1.30 м. д. (для преобладающего диаксиального стереоизомера **6а**). Сигналы протонов эфирных групп CH_2O для диаксиального стереоизомера **6а** и аксиально-эк-

ваториального стереоизомера **6б** регистрируются в области 3.77–3.80 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6а**, **б** сигналы атомов C^6 и C^9 наблюдаются в области 37.4–37.5 м. д. Атомы $\text{C}^{7,8}$ в спектре стереоизомера **6а** проявляются при 24.2 м. д., в случае аксиально-экваториального стереоизомера **6б** – при 23.0 м. д.

Ионизация формалей **5а**, **б** и **6а**, **б** протекает через образование иона с $m/z = 99$ (схема 3). Его интенсивность составляет 100 (**5а**), 60 (**5б**), 94 (**6а**) и 96% (**6б**). Молекулярный ион наиболее устойчив в изомерах **6а** (274/2) и **6б** (274/1), для производных дипентаэритрита **5а**, **б** молекулярный ион не обнаружен. Характеристический ион с $m/z = 87$ регистрируется только в молекулах изомеров **5а** (10%) и **5б** (100%).

Ацилированием гидроксильных групп в диоле **5** хлорангидридом монохлоруксунной кислоты **7** (пиридин, 50°C) был получен с количественным выходом сложный эфир **8** в виде смеси изомеров **8а** и **8б** (соотношение **8а:8б** = 3:1). С изоцианатом **9** (гексан, 30°C) реагент **5** образует уретан **10** с выходом 80% (**10а:10б** = 3:1). Соотношение изомеров

Схема 3.



эфиров **8a**, **б** и уретанов **10a**, **б** совпадает с таковым в исходном диоле **5**. Очевидно, активность аксиальных и экваториальных CH_2OH -групп в изученных реакциях близка (схема 4). Спектральные

характеристики ^1H и ^{13}C эфиров **8a**, **б** представлены в табл. 2.

Конденсацией диглицерина **3** с параформом **4** (бензол, 70°C) с количественным выходом был получен бициклический 1,3-диоксолан **11** (схема 5).

По данным хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР, соединение **11** существует в виде двух диастереомеров в соотношении **11a**:**11б** = 5:4 (схема 6).

В спектре ЯМР ^1H формальей диглицерина наличие мультиплетных сигналов групп C^4H и C^8H

Схема 4.

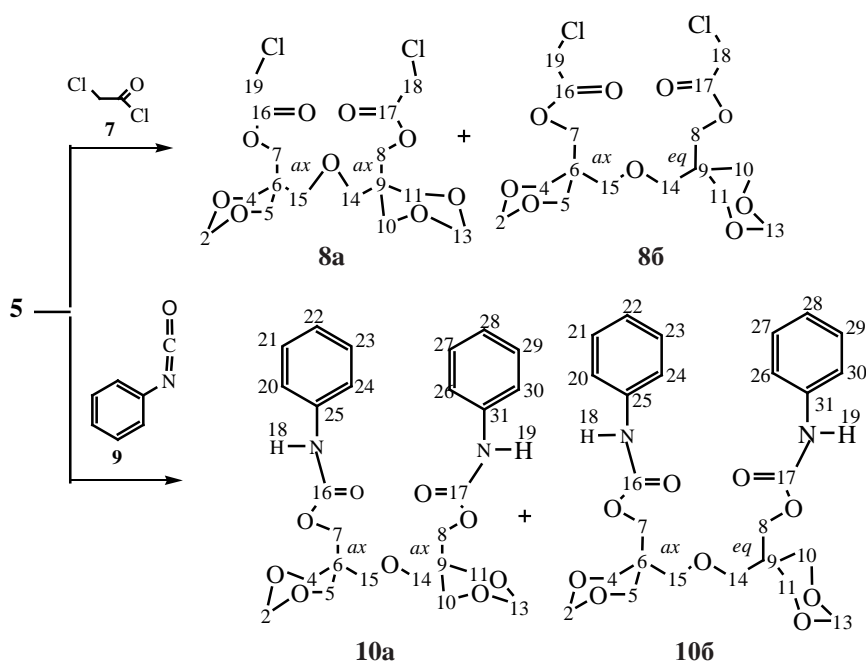


Схема 5.

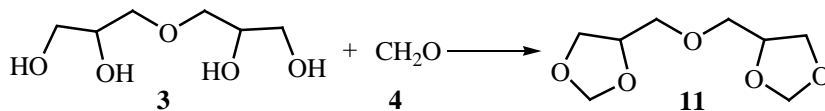


Схема 6.

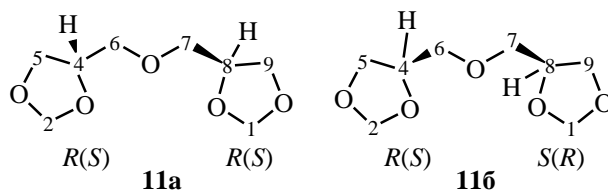


Таблица 3. Данные ЯМР для изомеров формалей диглицерина **11a, б**

№ атома	11a		11б	
	δ_{H} , м. д. (J , Гц)	δ_{C} , м. д.	δ_{H} , м. д. (J , Гц)	δ_{C} , м. д.
2	4.61 д, 4.78 д ($J = 2.7$)	93.3	4.78 д, 4.91 д ($J = 3.1$)	95.1
4	3.40–3.42 м	70.3	4.10–4.13 м	74.2
5	3.47–3.54 м	69.4	3.47–3.54 м	71.6
6	3.56–3.98 м	66.2	3.56–3.98 м	69.9
7				
8	3.40–3.42 м	70.3	4.10–4.13 м	74.2
9	3.47–3.54 м	69.4	3.47–3.54 м	71.6
11	4.61 д, 4.78 д ($J = 2.7$)	93.3	4.78 д, 4.91 д ($J = 2.3$)	95.1

изомеров **11a** (3.40–3.42 м. д.) и **11б** (4.10–4.13 м. д.) указывает на присутствие стереоизомеров с конфигурацией хиральных центров для молекулы **11a** (*RS,RS*) – *эритро*-изомер, и для молекулы **11б** (*RS,SR*) – *трео*-изомер. Протоны C^2H_2 -группы 1,3-диоксоланового фрагмента для изомера **11a** проявляются в виде двух дублетов при 4.61 и при 4.78 м. д. с КССВ 2.7 Гц. Протоны C^5H_2 -группы 1,3-диоксоланового фрагмента для изомера **11a** регистрируются в виде мультиплета в области 3.47–3.54 м. д. Протоны C^2H_2 -группы 1,3-диоксоланового фрагмента для изомера **11б** резонируют в виде двух дублетов при 4.78 и 4.91 м. д. с КССВ 3.1 Гц. Протоны C^5H_2 -группы 1,3-диоксоланового фрагмента для изомера **11б** проявляются в виде мультиплета в области 3.47–3.54 м. д. аналогично сигналам изомера **11a** (табл. 3). Согласно интегральной интенсивности протонов C^4H группы, соотношение изомеров **11a** и **11б** составляет 6:5.

В спектрах ЯМР ^{13}C формалей диглицерина **11a, б** сигналы атомов C^4 и C^8 проявляются при 70.3 (**11a**) и 74.2 м. д. (**11б**). Сигналы углеродов C^2 и C^{11} 1,3-диоксоланового цикла проявляются при 93.3 (**11a**) и 95.1 м. д. (**11б**). Сигналы углеродов эфирной группы C^6 и C^7 регистрируются при 66.2 (**11a**) и 69.9 м. д. (**11б**).

Ионизация формалей диглицерина **11a, б** протекает с образованием одинаковых осколочных ионов, отличающихся между собой только интенсивностью (схема 7). Для *эритро*-изомера **11a** максимальную интенсивность имеют ионы с $m/z = 87$ и 73, тогда так для *трео*-изомера **11б** максимальной интенсивностью (100%) обладает только ион с $m/z = 87$. Молекулярный ион наиболее устойчив в

изомере **11a** ($m/z = 190/5\%$), интенсивность этого иона ($m/z = 190$) в *трео*-изомере **11б** равна 1%.

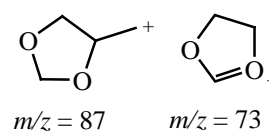
Таким образом, синтезированы формали дипентаэритрита, диглицерина и диэтриола, структура которых изучена методами спектроскопии ЯМР и хромато-масс-спектрометрии. На основе формалей дипентаэритрита получены соответствующие эфиры и карбаматы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ продуктов реакции выполнен на хроматографе HRGC 5300 Mega Series Carlo Erba с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, анализ в режиме программирования с нагревом от 50 до 280°C со скоростью 8 град/мин. Масс-спектры получены на приборе Кристалл-5000 М (газ-носитель – гелий, капиллярная колонка длиной 30 м, температура в колонке от 80 до 280°C, нагрев со скоростью 20 град/мин, температура переходной линии – 300°C, температура источника ионов – 300°C). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-500 (500.13 МГц) в CDCl_3 .

Общая методика получения формалей дипентаэритрита 5a, б, диэтриола 6a, б, и диглицерина 11a, б. Смесь 0.02 моль спирта, 0.06 моль параформа, 0.2 г серной кислоты, 40 мл бензола (в случае дипентаэритрита – смесь ДМФА и бензола)

Схема 7.



перемешивали при 80°C в течение 3–8 ч до выделения расчетного количества воды. По окончании реакции смесь сушили CaCl_2 , фильтровали и упаривали. Продукты реакции выделяли с помощью вакуумной перегонки.

Оксибис(метилен-1,3-диоксан-5,5-дил)диметанол (5а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 159 (10), 147 (60), 129 (25), 99 (100), 87 (10), 69 (60), 57 (20), 41 (60).

Оксибис(метилен-1,3-диоксан-5,5-дил)диметанол (5б). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 159 (12), 147 (30), 129 (20), 99 (60), 87 (100), 69 (75), 57 (10), 41 (30).

5,5-[Оксиди(метилен)]бис(5-этил-1,3-диоксан) (6а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (2) [M^+], 147 (90), 129 (50), 99 (96), 69 (96), 57 (75), 41 (100).

5,5-[Оксиди(метилен)]бис(5-этил-1,3-диоксан) (6б). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (1) [M^+], 147 (45), 129 (25), 99 (94), 69 (80), 57 (80), 41 (100).

4,4-[Оксиди(метилен)]бис-1,3-диоксолан (11а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (5) [M^+], 189 (3), 117 (12), 101 (3), 87 (100), 73 (100).

4,4-[Оксиди(метилен)]бис-1,3-диоксолан (11б). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (2) [M^+], 189 (1), 117 (3), 101 (2), 87 (100), 73 (53).

Общая методика получения сложных эфиров 8а, б. Смесь 0.03 моль формаль дипентаэритрита, 0.03 моль безводного пиридина и 0.03 моль хлорангидрида монохлоруксусной кислоты нагревали при 30°C в течение 1 ч. Реакционную смесь выдерживали в холодильнике в течение 1 сут, затем выливали в смесь 15 г льда и 30 мл 1 М. HCl и перемешивали до образования суспензии. Сырой продукт отфильтровывали, промывали ледяной водой и перекристаллизовывали из изопропанола. Соотношение **8а:8б** = 3:1.

Оксибис(метилен-1,3-диоксан-5,5-диметилен)бисхлорацетат (8а). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): (276/278/280)/(3/1/0.4), (207/209)(30/10), 147 (31), (99/101)/(34/12), 83 (100), 55 (30).

Оксибис(метилен-1,3-диоксан-5,5-диметилен)-бис-хлорацетат (8б). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (4), 278 (2), 280 (1), 207 (45), 209 (19), 147 (77), 99 (63), 101 (28), 83 (100), 55 (50).

Общая методика получения карбаматов 10а, б. К смеси 0.05 моль формаль дипентаэритрита, 15 мл гексана и добавляли 0.025 моль фенилизо-

цианата в 5 мл гексана. Полученную смесь нагревали при 35°C. По окончании реакции (контроль по ТСХ) смесь охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из изопропанола. Соотношение **10а:10б** = 3:1. Спектральные характеристики ^1H и ^{13}C эфиров **10а, б** представлены в табл. 2.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований (конкурс мол_эв_а, Эврика! Идея, договор № 19-33-80002\19 от 07.12.2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1414; *Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotskii S.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 10. P. 1599. doi 10.1134/S1070427215100079
2. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 8. С. 1280; *Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 8. P. 1601. doi 10.1134/S107036321808008X
3. Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 7. С. 886; *Baiburtli A.V., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 7. P. 1098. doi 10.1134/S1070427217070114
4. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 1; *Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N.* // Petroleum Chem. 2015. Vol. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107
5. Степанова Л.Б., Нафикова Р.Ф., Дебердеев Т.Р. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2013. Т. 16. № 9. С. 101.
6. Швиндт Ю., Лауэ Й., Тиллак Й. Пат. РФ 2002130570/04 (2001).
7. Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Попова К.А., Агабеков С.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2018. Т. 61. № 2. С. 73.
8. *Shaver M., Cameron D.J.A.* // Biomacromolecules. 2010. Vol. 11. P. 3673. doi 10.1021/bm101140d

Synthesis and Some Reactions of Polyols Formals

G. Z. Raskildina^{a,*}, Sh. Sh. Dzhumaev^a, Yu. G. Borisova^a, L. V. Spirikhin^b, and S. S. Zlotsky^a

^a Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

^b Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Received June 19, 2019; revised June 19, 2019; accepted June 23, 2019

Synthesis of formals of some polyols such as dipentaerythritol, dietriol and diglycerin was proposed. Based on them, esters and carbamates were obtained.

Keywords: dipentaerythritol, dietriol, diglycerin, isocyanate, monochloroacetic acid chloride