

СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И α -ОКСОКИСЛОТ

К.В. Рубцов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

SYNTHESIS OF CARBOCYCLES BASED ON GLYCEROL AND α -OXOACIDS

K.V. Rubtsov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

Abstract. *It is demonstrated some synthetic ways for carbocyclic structures based on glycerol and α -oxoacids, such as glyoxylic and pyruvic acid. These compounds can be monomers for synthesis of biodegradable polymers. The relevance of this research is due to using cheap renewable resources in monomer and polymer synthesis. It was shown conditions of monomer synthesis, their purification and identification.*

Введение. Создание новых классов биоразлагаемых полимеров является актуальной задачей, причем использование возобновляемых источников в синтезе является конкурентным преимуществом таких материалов. Цель данной работы заключается в исследовании путей синтеза и выделения карбоциклов взаимодействием глицерина и производных глиоксалевого (ГК) и пировиноградной кислот (ПВК), а также в изучении состава получаемой реакционной смеси. Целевые продукты синтеза - это кристаллические соединения, которые могут быть мономерами для дальнейшего получения биоразлагаемых полимеров[1, 2]. Сырье для получения таких соединений является доступным и производится в промышленных масштабах[3], что также указывает на актуальность исследования. Глицерин получают из возобновляемых источников, а ГК и ПВК участвуют в обменных процессах живых организмов и теоретически могут быть выделены из биомассы.

Экспериментальная часть. В качестве исходных материалов были использованы: глиоксалева кислота (50% водный раствор), пировиноградная кислота, этиловый эфир пировиноградной кислоты, глицерин (ХЧ), серная кислота, N,N-диметилформамид. Для анализа продуктов использовались следующие методы: ЯМР-спектроскопия, ГХ-МС, ИК-спектроскопия.

Синтезы проводились по схеме, представленной на рисунке 1. Образование двух циклов возможно за счет бифункциональности ГК, которая как альдегид образует с глицерином циклические ацетали (Ia, Ib, R=H) и как карбоновая кислота вступает в реакцию этерификации с образованием циклического сложного эфира. ПВК, являясь кетокислотой, вступает в аналогичную реакцию этерификации по карбоксильной группе, а по второй функциональной группе образует циклические кетали (Ia, Ib, R=CH₃). При взаимодействии этилпирувата (ЭтП) с глицерином вместо этерификации будет протекать переэтерификация IIa и IIb. При этом в каждом случае конечными продуктами будут два структурных изомера (III и IV с R=H, CH₃), каждый из которых может полимеризоваться.

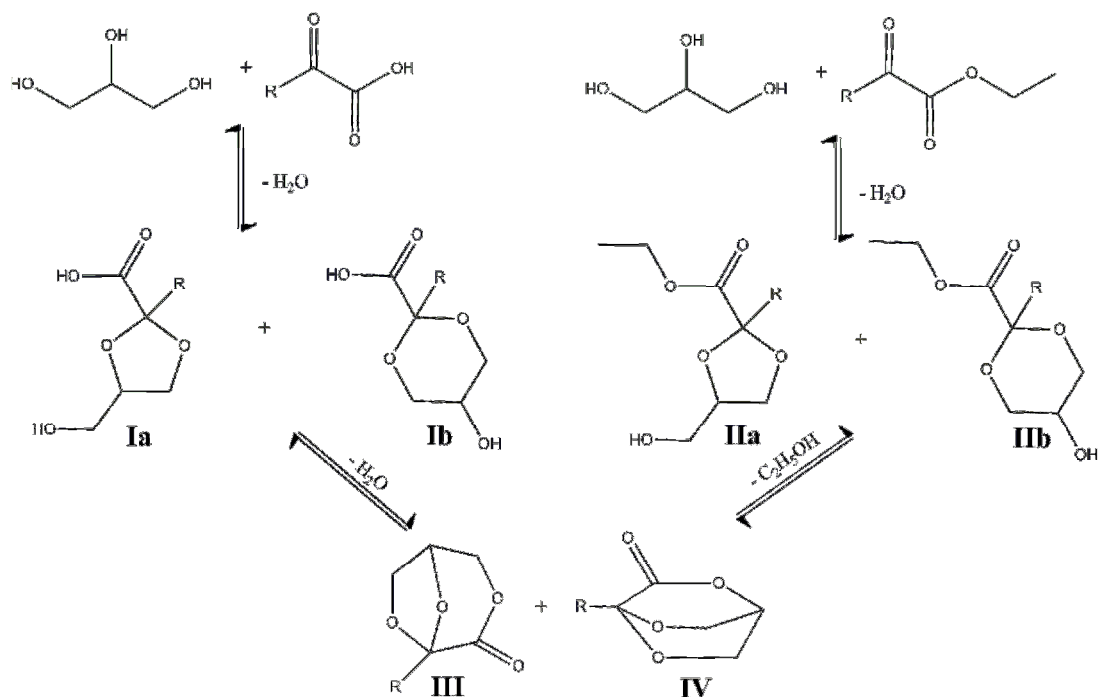


Рис. 1. Схема синтеза бициклических соединений с использованием глиоксальной ($R=H$), пировиноградной кислот ($R=CH_3$) и их сложных эфиров

Синтез карбоциклов взаимодействием (ГК) с глицерином. Реакцию проводили в ротационном испарителе при температурах 100 и 110 °С и давлении 20 мм рт. ст. до прекращения отгонки воды (около 3ч). Мольное соотношение компонентов в каждом синтезе было выбрано 1:1, а в качестве катализатора серная кислота. Было отмечено, что при достижении 110 °С происходит образование твёрдого вспененного полимерного продукта белого цвета. Поэтому для выделения мономеров III и IV ($R=H$) использовали продукты синтеза при 100 °С, проводя экстракцию хлороформом. После испарения растворителя не было замечено выпадения кристаллов, поэтому было сделано предположение, что III и IV получаются при температуре 110 °С и за счет высокой реакционной способности сразу вступают в реакцию полимеризации с раскрытием цикла (Рис. 2).

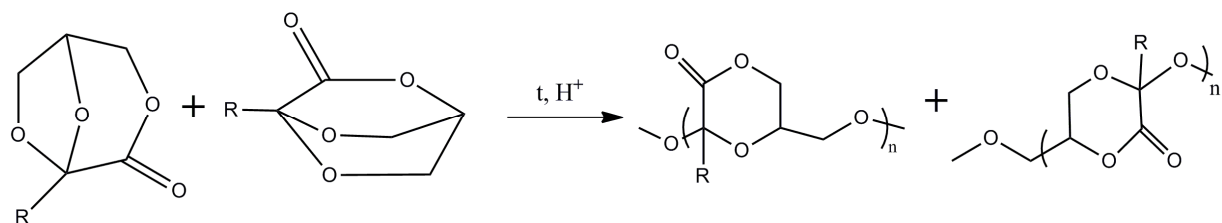


Рис. 2. Схема полимеризации с раскрытием цикла

Таким образом, выделение мономеров в свободном виде затруднено. Был также проведён пробный синтез в условиях микроволнового воздействия мощностью 130 Вт с образованием вспененного продукта, причем отгонка реакционной воды прекращалась уже через 40 минут, что значительно быстрее, чем при синтезе без облучения.

Синтез карбоциклов ПВК и ЭтП с глицерином. Реакции проводили, как и в случае с ГК, при 110 °С и 20 мм рт.ст с тем же мольным соотношением. Конечные продукты III и IV ($R=CH_3$) будут

одинаковыми как при использовании ПВК, так и ЭтП. Поскольку глицерин и ЭтП не смешиваются, для гомогенизации смеси реакцию проводили в ДМФА, который по окончании реакции отгоняли при пониженном давлении. Реакционная смесь, по-видимому, представляющая из себя расплав III и IV, при охлаждении кристаллизуется. Полученный продукт перегоняли при 125–130 °С и давлении 15–20 мм рт. ст.. ЯМР-спектр продукта с отнесением сигналов представлен на рисунке 3.

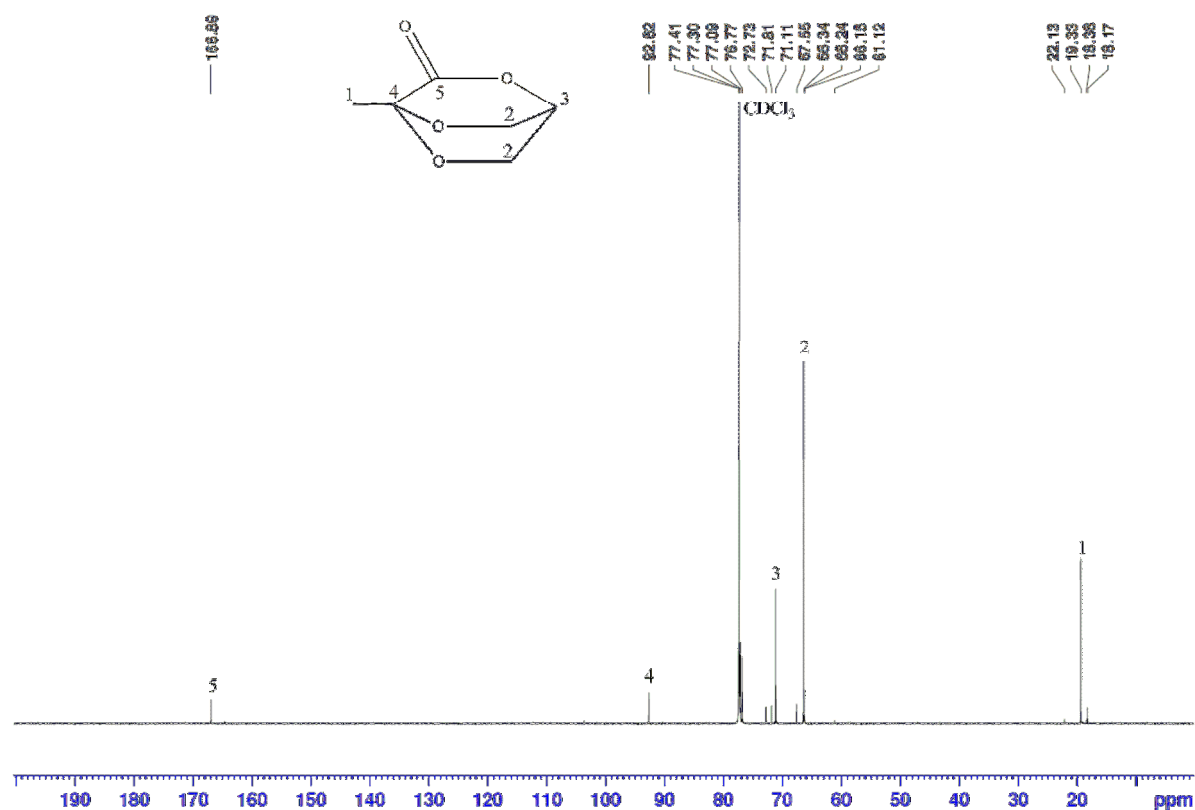


Рис. 3. ЯМР-спектр ¹³C полученного продукта

Закключение. Анализ данных ЯМР-спектров (парность сигналов) и данных ГХ-МС (два вещества с одинаковыми масс-спектрами) свидетельствует об образовании смеси III и IV ($R=CH_3$). Разделение и идентификация этих изомеров является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent US8546519. Int. Cl. C08G63/00, C08G4/00, C08G65/34. Polyketal compounds, synthesis, and applications / S. Selifonov, Scott D. Rothstein, Douglas A. Wicks, Brian D. Mullen, Tara J. Mullen, Jason D. PRATT, Charles T. Williams, Chunyong Wu, Ning Zhou; filed 09.10.2008; publication date 01.10.2013
2. Gelas, Jacques and Thiallier, Andre. Synthèse du 4-oxo et de 4hhydroxy-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes // Carbohydrate Research – 1973. – Vol. 30(1). – P. 21–34.
3. Patent US8053468. Int. Cl. A61K31/34, C07D317/22. Glycerol levulinate ketals and their use. / S. Selifonov; filed 22.11.2006; publication date 08.11.2011.