

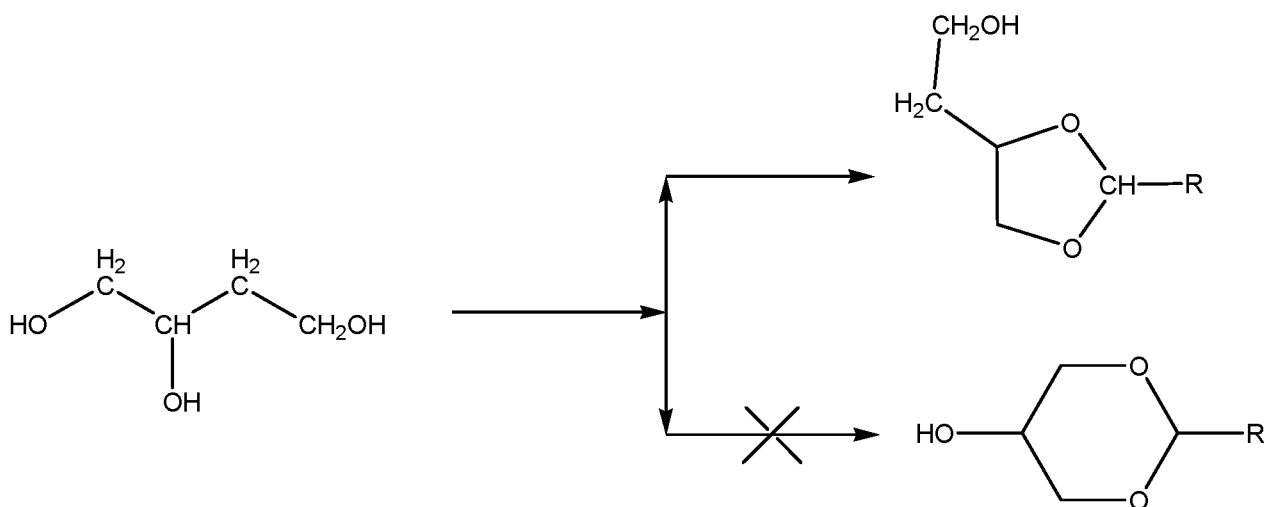
Д. П. ХРУСТАЛЁВ

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3-ДИОКСОЛАНОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Предложен новый экологически чистый метод получения 2-замещенных-1,3-диоксоланов в условиях микроволнового облучения без растворителя на основе глицерина.

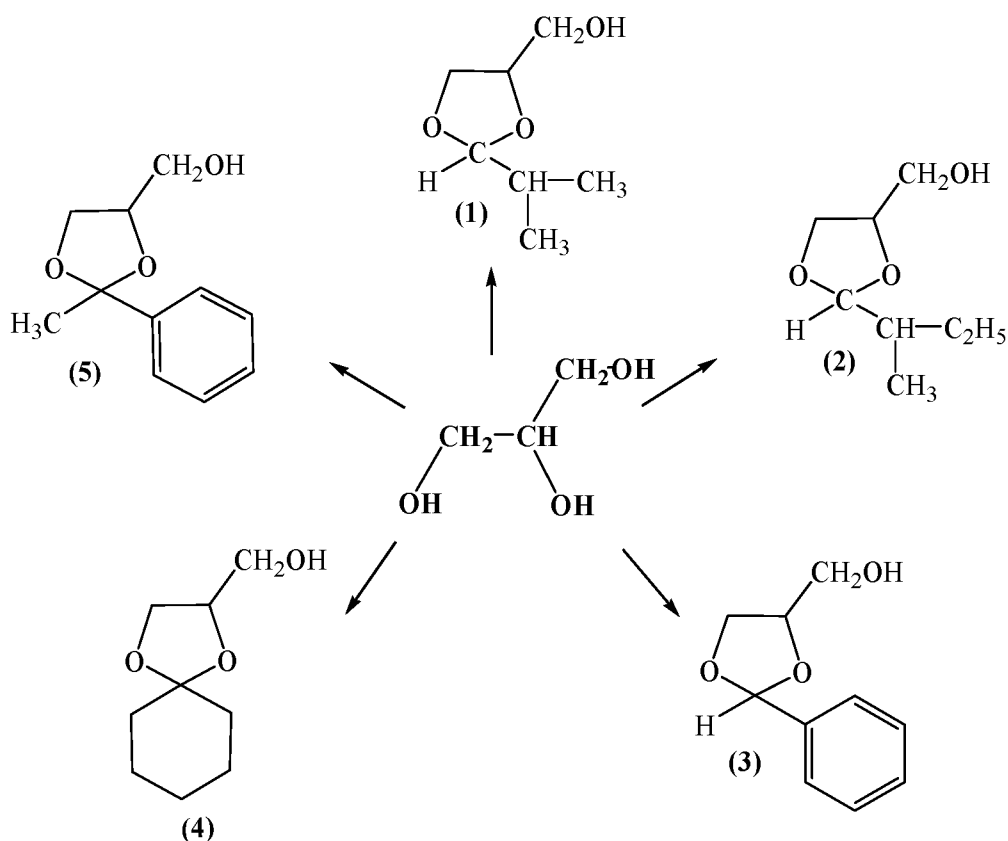
Известно, что 1,3-диоксолановый центр входит в состав многих практически полезных веществ таких как: гербициды, фунгициды, регуляторы роста растений [1-3]. Некоторые представители этого класса нашли применение в парфюмерной промышленности благодаря тонкому, пикантному аромату [4].

Используемый в большинстве случаев традиционный метод синтеза диоксоланов заключающийся в многочасовом кипячении альдегида или кетона с вицинальным гликолем в присутствии кислотного катализатора в среде инертного растворителя [5] отличается низкой интенсивностью, что сказывается на себестоимости продукта. Из литературных данных известно, что из двух возможных продуктов, в классических условиях образуется только производные 1,3-диоксоланов. 1,3-Диоксоланы в условиях конвекционного нагрева не образуются.



Обзор литературных источников позволял ожидать, что применение микроволнового излучения может изменить стереоселективность реакции. Однако ТСХ-анализ продукта полученного конденсацией глицерина с изомаляльным альдегидом показал R_f в обоих случаях составил 0,57 (бензол : ацетонитрил = 5:1). Показатель преломления для вещества полученного в условиях СВЧ-облучения и конвекционного нагрева составили 0,4459 и 0,4427 соответственно. ИК-спектры соединения (1), полученного обоими методами идентичны и имеют полосу поглощения в области 3444 см^{-1} , соответствующую гидроксильной группе; $2965, 2933, 2877\text{ см}^{-1}$, отвечающим областям поглощения валентных С-Н групп. Наличие диоксоланового кольца подтверждается наличием 7 характерных полос поглощения в области $1239-1010\text{ см}^{-1}$ [5].

В целях интенсификации процесса синтеза 1,3-диоксоланов нами была изучена конденсация глицерина с различными альдегидами и кетонами под воздействием микроволнового излучения по схеме:



Установлено, что процесс может успешно проведен в отсутствие растворителя и за значительно более короткий промежуток времени, чем в классических условиях.

При подборе оптимальных условий, время облучения волнами сверхвысокой частоты варьировалось от 5 до 60 минут, что определяется реакционной способностью карбонильной компоненты. В качестве кислотного катализатора также применялась пара-толуолсульфокислота. Выходы и физико-химические характеристики полученных продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики диоксоланов, производных глицерина

| № | Выход, (%) | Т.кип./ мм.рт.ст | n_D^{20} | Вычислено, (%) | | Брутто- формула | Найдено, (%) | |
|---|------------|---------------------|------------|----------------|-------|--------------------|--------------|-------|
| | | | | С | Н | | С | Н |
| 1 | 61 | 92/5 | 1,4426 | 57,51 | 9,65 | $C_7H_{14}O_3$ | 57,55 | 9,63 |
| 2 | 62 | 110/10 | 1,4476 | 59,97 | 10,07 | $C_8H_{16}O_3$ | 59,61 | 10,03 |
| 3 | 71 | 150/5 | 1,5371 | 66,65 | 6,71 | $C_{10}H_{12}O_3$ | 66,68 | 6,72 |
| 4 | 45 | 120/7 | 1,4784 | 62,77 | 9,36 | $C_9H_{16}O_3$ | 62,77 | 9,33 |
| 5 | 18 | 190/7 | 1,5495 | 68,02 | 7,27 | $C_{11}H_{14}O_3$ | 68,06 | 7,29 |

Таким образом, можно сделать вывод об очевидном преимуществе проведения синтезов 2-замещенных-1,3-диоксоланов в условиях микроволнового облучения в связи со значительным уменьшением времени реакции (в 5-6 раз) и отсутствием растворителя, что, в свою очередь, делает предлагаемый нами метод более экологичным и соответствующим концепции «Зеленая химия» [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика синтеза 2-замещенных-1,3-диоксоланов в классических условиях [5]. К раствору 0,2 м соответствующего альдегида или кетона и 0,4 м глицерина в 200 мл бензола добавля-

ли 0,0062 м п-толуолсульфокислоты. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 7 часов. Реакционную массу промывали водой, раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получали продукт с выходом 65-98%.

Общая методика синтеза 2-замещенных-1,3-диоксоланов в бытовой микроволновой печи (LG MS2022G). В плоскодонную термостойкую колбу емкостью 250 мл помещали 0,06 моль соответствующего альдегида или кетона, добавляли 0,06 моль глицерина и 0,03 г п-толуолсульфокислоты, тщательно перемешивали и подвергали МВ облучению в течение 5-15 минут для альдегидов и 40-60 минут для кетонов при мощности облучения 70 Вт. Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ. Выделение продуктов осуществляли методом простой перегонки или перегонки в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Основные тенденции развития производства и применения химических средств защиты растений и регуляторов роста растений. Журнал всероссийского химического общества, 1988, Т.33, №6, С. 602-609.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. 1987, Москва, Химия, 712 с.
3. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. 1985, Москва, Химия, С. 352.
4. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. Москва, «Химия», 1994. С. 117-130.
5. Погребной С.И. Ацетофеноны в синтезе гетероциклических соединений. Дисс. докт. хим. наук. Кишинев. 2006. 91 с.
6. Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» – Новое мышление. Российский химический журнал. 2004. XLVIII. №6. С. 3-12.

Резюме

2-орынбасқан 1,3-диоксоландардың қысқатолқынды сәулелендіру жағдайындағы глицерин негізінде синтезі қарастырылған. Экспериментті жүргізу әдістемесі ұсынылған.

Поступила 8.02.2008 г.