

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____
_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Ракшину Сергею Олеговичу

1. Тема: Разработка научных основ процесса синтеза циклических ацеталей ацетиленовых альдегидов

2. Срок сдачи студентом готовой выпускной квалификационной работы 27.06.2016 г.

3. Исходные данные к работе: 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолан, масс-спектры 1,3-диоксоланов

4. Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Теоретическая часть. Методы синтеза 1,3-диоксоланов. Масс-спектры 1,3-диоксоланов.

4.2 Экспериментальная часть. Применение различных катализаторов для синтеза 1,3-диоксоланов. Особенности масс-спектрометрического распада 1,3-диоксоланов. Подтверждение структуры 1,3-диоксоланов методом ЯМР-спектроскопии.

5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала:

5.1 Схема лабораторной установки.

5.2 Эффективность катализаторов при синтезе 1,3-диоксоланов.

5.3 Схема масс-спектрометрического распада 1,3-диоксоланов.

6. Дата выдачи задания на выполнение бакалаврской работы 26.02.2016 г.

Руководитель

(подпись, дата)

В.В. Бекин
(И. О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись, дата)

С.О. Ракшин
(И. О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Ракшина Сергея Олеговича

по теме: Разработка научных основ процесса синтеза циклических ацеталей
ацетиленовых альдегидов

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	Выполнено	
Литературный обзор по синтезу 1,3-диоксоланов	15.03.2016	15.03.2016	Выполнено	
Проведение экспериментов по каталитическому получению 1,3-диоксоланов	11.04.2016	15.04.2016	Выполнено	
Расшифровка масс-спектров 1,3-диоксоланов	25.04.2016	25.04.2016	Выполнено	
Выполнение чертежей	15.05.2016	15.05.2016	Выполнено	

Выполнение плакатов	20.05.2016	20.05.2016	Выполнено	
Заключение	22.05.2016	22.05.2016	Выполнено	
Предварительная защита	15-18.06.2016	21.06.2016	Выполнено	
Оформление работы	18-26.06.2016	23.06.2016	Выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

В.В. Бекин

(И.О. Фамилия)

Задание принял к
исполнению

(подпись)

С.О. Ракшин

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 82 с., 27 рисунков, 9 таблиц, использовано 84 источника, 6 л. графического материала.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛИ, КАТИОНИТЫ, 1,3-ДИОКСОЛАНЫ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

Объектом исследования являются гомогенные и гетерогенные катализаторы, в частности *n*-толуолсульфокислота, катиониты КУ-23, Tulsion T-62 в H⁺-форме и Amberlyst 15 в реакции синтеза 1,3-диоксоланов.

Цель работы – определение каталитической активности гетерогенных катализаторов реакции синтеза 1,3-диоксоланов.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает химическую реакцию синтеза 1,3-диоксоланов, схему лабораторной установки, технологическую схему производства 1,3-диоксолана, чертеж реактора периодического действия, таблицу материального баланса, графики эффективностей катализаторов при синтезе 1,3-диоксоланов.

В теоретической части рассмотрены методы получения 1,3-диоксоланов и применяемые катализаторы

В ходе выполнения работы были проведены эксперименты по каталитическому получению 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана при взаимодействии 3,3-диэтоксипроп-1-ин-1-ил-бензола с этиленгликолем.

На основании полученных данных был сделан вывод о применении катализатора, обладающего высокой активностью в реакциях ацетализации; была предложена технологическая схема производства 1,3-диоксоланов в соответствии со схемой лабораторной установки.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом процессоре Microsoft Word 2007 и представлена на электронном носителе; построение диаграмм полученных экспериментальных данных выполнено в табличном процессоре Microsoft Excel 2007; построение схем, чертежей выполнено в системе трехмерного проектирования КОМПАС-3D V14.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Методы синтеза 1,3-диоксоланов.....	8
1.1.1 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии альдегидов и 1,2-гликолей.....	9
1.1.2 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии кетонов и 1,2-гликолей.....	18
1.1.3 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии α -окисей	20
1.1.4 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии ацетилена и 1,2-гликолей.....	21
1.1.5 Другие методы синтеза 1,3-диоксоланов	21
1.2 Свойства и применения 1,3-диоксоланов.....	23
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1 Методика проведения синтеза.....	30
2.2 Определение статической обменной емкости катализаторов.....	32
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	36
4. РАСЧЕТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	45
4.1 Расчет материального баланса.....	47
4.2 Расчет идеального реактора периодического действия.....	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	55
ПРИЛОЖЕНИЯ	
А – Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C ацетиленовых 1,3-диоксоцикланов	Ошибка!
Закладка не определена.	
Б – Масс-спектры ацетиленовых 1,3-диоксоцикланов.....	Ошибка! Закладка не определена.
В – Чертеж общего вида идеального ректора периодического действия	82

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время диоксоланы широко применяются в качестве сильных растворителей в лакокрасочной и химической отраслях, присадок к топливам в нефтехимической промышленности, ингибиторов коррозии сталей, инициаторов, пластификаторов и стабилизаторов в химической промышленности при производстве термопластичных полимерных материалов, находит также применение в фармацевтической, пищевой, сельской и других отраслях промышленности.

В данный момент имеются способы получения диоксоланов прямой ацетализацией карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) 1,2-гликолями, переацетализацией ацеталей, из α -окисей, ацетилен и др.

В основном применяются гомогенные катализаторы, для которых необходима стадия очистки от катализатора. В этом плане целью данной работы является установление каталитической активности гетерогенных катализаторов КУ-23, Tulsion T-62 в H^+ -форме и Amberlyst 15.

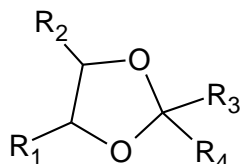
Задачи работы:

1. Исследование каталитической активности гетерогенных катализаторов.
2. Определение статической обменной емкости.
3. Установление структуры продукта методом ЯМР и хромато-масс-спектрометрии.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы синтеза 1,3-диоксоланов

1,3-Диоксоланы представляют собой органические соединения класса пятичленных гетероциклов, в котором имеется два мостиковых атома кислорода. Данный класс веществ имеет структурную формулу:



где R_1 и $R_2 = H$, алкил или арил; $R_3 = H$, алкил или арил;

$R_4 = H$ или алкил

Эти соединения рассматриваются как циклические ацетали или кетали многоатомных спиртов. В самых ранних работах 1,3-диоксолан именовался как этиленацеталь формальдегида или же формаль гликоля, эфир метиленгликоля, этиленметилendiоксид [1]. Сами же ацетали не представляли собой многочисленный и часто используемый класс соединений до второй половины XX века. Как правило, интерес вызывал не сам синтез ацеталей, а получение продуктов их гидролиза, а именно альдегидов и кетонов. В настоящее время ситуация в корне изменилась. Благодаря бурному развитию органического синтеза и нефтехимии, изучению и поиску новых методов получения, а также новых видов сырья были открыты немалочисленные реакции ацеталей и найдены эффективные области их применения как в синтезе других гетероаналогов, так и в различных отраслях промышленности.

На сегодняшний день известно несколько методов проведения синтеза 1,3-диоксоланов. Самым распространенным методом является прямая ацетализация различных карбонильных соединений, в частности альдегидов и кетонов, многоатомными спиртами (гликолями).

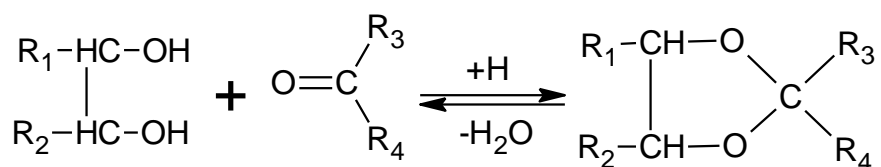
1.1.1 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии альдегидов и 1,2-гликолей

Впервые незамещенный 1,3-диоксолан, как самый распространенный циклический ацеталь, получили французские ученые Триела и Камбье [2], выход которого составил 44 % нагреванием при температуре 100 °С эквимолекулярных количеств триоксиметилена и этиленгликоля в присутствии 2 %-ного раствора хлорида железа(III). В работах [3-5], 1,3-диоксолан получали взаимодействием этиленгликоля и формальдегидом в разнообразных его формах (формалином, параформом, триоксаном) в присутствии кислотного катализатора. Данный процесс ведут при небольшом избытке формальдегида по отношению к этиленгликолю (1.1-1.2) : 1.

Можно отметить, что все прямые синтезы 1,3-диоксоланов и их производных, за исключением синтезов из окиси этилена и ацетилена, заключаются в проведении конденсации гликолей с карбонильными соединениями, причем для получения оптимальных выходов необходимо наличие кислотного катализатора. В основном карбонильными соединениями могут выступать альдегиды или кетоны, а вторым компонентом могут являться как 1,2-гликоли, так и родственные соединения, к примеру, α -оксикислоты, с помощью которых можно получить 1,3-диоксоланоны-4.

Реакция образования 1,3-диоксоланов в общем виде может быть представлена схемой 1:

Схема 1



В присутствии кислоты, которая выступает как катализатор, на первой стадии процесса образуется полуацеталь в качестве промежуточного продукта. Данная реакция является равновесной. Для смещения равновесия

между ацеталем и продуктами его гидролиза в сторону образования 1,3-диоксолана необходимо удаление образующейся воды из реакционной смеси. Одним из таких методов удаления воды является использование различных дегидратирующих агентов. Причем одно и то же вещество, которое используется при синтезе 1,3-диоксоланов, может выступать одновременно как в роли водоотнимающего агента, так и в роли катализатора. Например, монобутил трихлорид олова BuSnCl_3 используется как кислотный катализатор и дегидратирующий агент при получении 2-алкил-1,3-диоксоланов [6]. Данные реакции протекают в мягких условиях, за очень короткое время реакции и в отсутствие растворителя. В работе [7] в качестве альтернативы мягким водоотнимающим агентом в реакции ацетализации служит триметилортоформиат $\text{CH}(\text{OMe})_3$. Введение триметилортоформиата в реакционную среду позволяет полностью связать воду, которая выделяется в процессе конденсации, что приводит к повышению выхода целевого продукта. Триметилортоформиат при этом превращается в метилформиат и метанол. Таким же действием обладает гидрохлорид этилового эфира ацетимидовой кислоты (этилацетимидата гидрохлорид) при получении 2,2-диметил-1,3-диоксацикланов с образованием этилформиата и гидрохлорида аммония [8]. В статьях [9, 10], предлагалось использовать алкил- и хлорпроизводные моносилана, обладающие этими же свойствами. Так, применение диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ при взаимодействии диолов и карбонильных соединений позволило сместить равновесие в сторону конечного продукта 2,2-диметил-1,3-диоксолана и существенно увеличить его выход за счёт связывания образующейся в ходе реакции воды. Реакция протекает в две стадии: образование промежуточного соединения силадиоксациклана и ацетализация альдегида. Образование промежуточного продукта, такого как силадиоксациклан, возможно при хемосорбции на активных Si-центрах гетерогенных кремнийсодержащих катализаторов (цеолиты, молекулярные сита, SiO_2 и т. д.). Алкилгалоидсиланы, как правило, берутся в избытке по

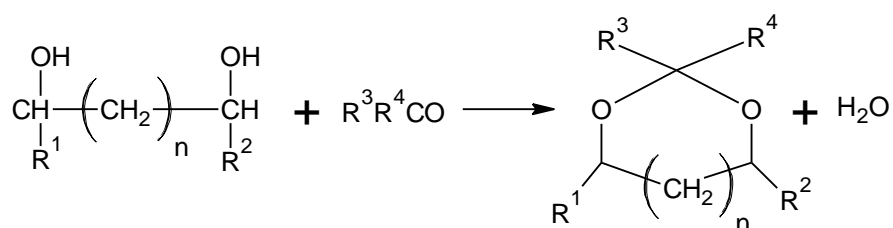
отношению к остальным реагентам. Данный способ проведения реакции с участием хлорсиланов не может быть реализован в промышленности по причине их дороговизны, высокой токсичности, коррозионной активности и других факторов. Наиболее дешевым дегидратирующим агентом является хлорид кальция CaCl_2 или безводный сульфат кальция CaSO_4 [11]. Основным недостатком при его использовании заключается в слишком медленной сушке жидкости, вследствие этого реакция протекает очень медленно. Для увеличения скорости протекания этой реакции и выхода конечных продуктов добавляют кислотные катализаторы, например фосфорную кислоту при синтезе 2-пропил-1,3-диоксолана [12]. Выход циклического ацетала 2-пропил-1,3-диоксолана достигает 80-85 %. Применение на практике различных растворителей, способных вытеснять воду, также приводит к повышению выхода продуктов. Примерами таких растворителей могут быть бензол [13, 14], диэтиловый эфир [10], дихлорметан [15] и др.

Присутствие кислотных катализаторов, как упоминалось выше, приводит не только к получению оптимальных выходов, но и к упрощению способа получения циклических ацеталей. В качестве кислотных катализаторов широкое применение получили минеральные кислоты, кислоты Льюиса, катиониты, цеолиты, диоксид серы и т. д.

Наиболее распространенным и недорогим катализатором часто служат серная, соляная и фосфорная кислоты [3-5, 12, 16]. Однако, использование соляной кислоты как катализатор нецелесообразно, поскольку вместе с кислотой в реакционную среду попадает вода, которая сильно замедляет процесс, так как является одним из продуктов реакции. Помимо этого, соляная кислота является летучей жидкостью, поэтому необходимо на стадиях разделения и очистки продуктов реакции обеспечить её удаление и возврат в зону реакции. Применение сиропообразной фосфорной кислоты [17, 18] в большинстве случаев приводит к образованию более чистого продукта, не содержащегося примеси с одновременным улучшением выхода.

Получение циклических ацеталей при взаимодействии двухатомных спиртов и карбонильных соединений с участием кислотных катализаторов является наиболее простым способом. Сам процесс проводится при нагревании, причем температура реакционной смеси в зависимости от строения карбонильного соединения (альдегида или кетона) имеет немаловажное значение. С увеличением молекулярного веса и разветвленности альдегида или кетона температура повышается. Процесс нагревания, как правило, для низших альдегидов не обязателен. Что касается высших карбонильных соединений, нагревание проводят с обратным холодильником с последующей перегонкой реакционной смеси. Так в работе [19] смесь пропандиола-1,3, изобутиральдегида, бензола и кислотного катализатора, находящуюся в колбе, снабженной обратным холодильником, насадкой Дина-Старка, интенсивно перемешивали при температуре 121 °С при получении 2-изопропил-1,3-диоксолана, выход которого составил 92 %. В патенте [20] реакция гликолей с альдегидами в присутствии кислотного катализатора, находящегося предпочтительно в инертном растворителе, легко дает соответствующие 1,3-диоксолан и 1,3-диоксан:

Схема 2

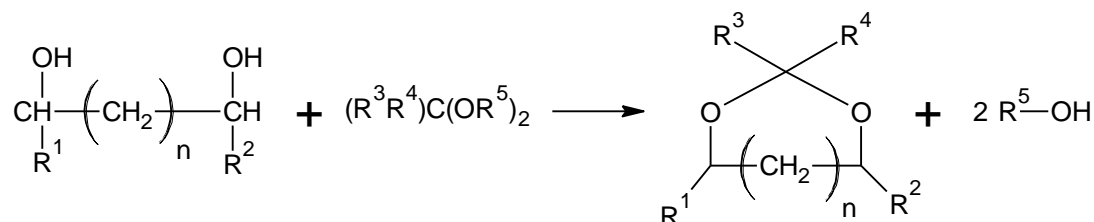


В этой реакции используется избыток альдегида для полного завершения процесса. Кроме того, вода, образующаяся в ходе реакции, может быть удалена путем азеотропной перегонки, и полученный продукт затем выделяют. Наиболее предпочтительными катализаторами в этой реакции служат серная кислота, бензолсульфоновая кислота и особенно *n*-толуолсульфоновая кислота. Реакцию обычно проводят при температуре

кипения растворителя. В качестве растворителей выступают ароматические углеводороды такие как бензол, толуол, ксилол.

Диоксоланы и диоксаны могут быть получены в результате реакции обмена:

Схема 3

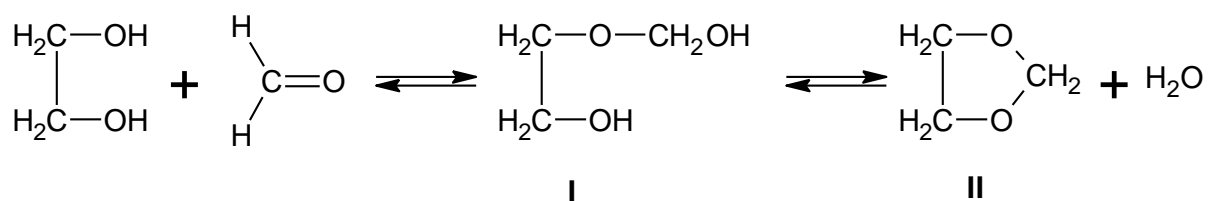


Заместитель R^5 в молекуле ацетала в большинстве случаев – низший алкил. Реакцию обмена проводят обычно в тех же инертных растворителях, которые используются в процессе по схеме 2, и ее также катализируют кислотными катализаторами или *n*-толуолсульфоновой кислотой. Данную реакцию преимущественно использую для получения диоксоланов и диоксанов, в котором заместители R^3 и R^4 представляют собой атом водорода.

При получении циклических ацеталей иногда целесообразно проводить реакцию в две стадии, первая из которых заключается в получении полуацеталей, а вторая – диоксоланов при введении в реакционную среду катализатора.

Согласно данным [4], таким способом получали 1,3-диоксолан (схема 4) взаимодействием этиленгликоля и 52 %-ного водного раствора формальдегида при температуре 60 °С и давлении 5-6 кПа, при этом промежуточным продуктом на первой стадии является полуацеталь – 2-(гидроксиметокси)этанол (I). Катализатором данной реакции являлась серная кислота в количестве 0.008-0.049 % (мол.). Далее смесь нагревалась и перегонялась до получения конечного продукта, выход которого составлял 18-22 %.

Схема 4



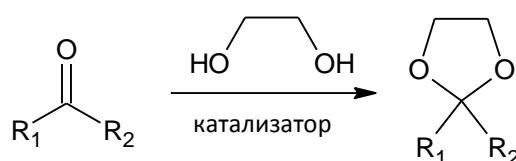
При достижении высоких выходов необходимо было использовать серную кислоту с концентрацией 0,029 % (мол.), а также непрерывную подачу реакционной смеси в реактор. С помощью ректификации осуществляли очистку диоксолана. Аналогично в патенте [21] процесс получения 4-метил-1,3-диоксолана при взаимодействии пропандиола-1,2 с формальдегидом на кислотном катализаторе протекает с образованием на начальной стадии 1-(гидроксиметокси)пропан-2-ола. Недостаток данного способа заключается в очень низкой конверсии формальдегида. Промежуточная стадия, как правило, протекает гораздо быстрее, нежели сама стадия образования ацеталей. Поэтому эти методы получения диоксоланов, заключающиеся в разделении стадий используют в основном для низших альдегидов. Достоинством этого метода является возможность снятия большого количества тепла, образующегося в ходе реакции.

Непрерывные способы получения циклических ацеталей [5, 22, 23], предусматривающие наличие реакционной зоны и зоны перегонки, получили широкое распространение. Такие способы реализованы в промышленности на таких предприятиях, как ОАО «Уралхимпласт» (г. Нижний Тагил) и ОАО «Синтез» (г. Дзержинск), группой компаний «ВитаХим» (г. Москва), компанией «ОРМЕТ» (г. Екатеринбург) и ЗАО «ВЕКТОН» (г. Санкт-Петербург) при производстве 1,3-диоксолана. Промышленные технологии получения характеризуются существенными недостатками, а именно низкой интенсивностью производства, значительными энергозатратами и ростом цены на продукцию.

Следует отметить, что применению таких катализаторов, как катиониты уделено множество работ [16, 22, 24-30]. Все результаты работ сводятся к тому, что использование таких катализаторов позволяет проводить реакцию в более мягких условиях с получением желаемых выходов продуктов реакции. В технологическом аспекте упрощается процесс их отделения и извлечения из реакционной смеси. Главный недостаток таких катионитов – это их кинетические характеристики, термическая неустойчивость и дороговизна. Поэтому их целесообразно использовать в некоторых случаях, где есть в этом необходимость.

Для увеличения выхода и проведения реакции ацетализации в более мягких условиях применяется *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК) [12, 26, 29]. Так, в патенте [12] предложен синтез ряда циклических ацеталей в присутствии *n*-ТСК, достигающих выходов 70-96 % при взаимодействии гликолей и альдегидов при температурах 30-75 °С. В статье [31] предложен способ получения 1,3-диоксоланов с использованием микроволнового излучения в течение 2 мин [32] и некоторых видов кислых катализаторов, включая *n*-ТСК. В результате этого процесса были получены высокие выходы продуктов (70-90 %).

Схема 5



Катализатор: *n*-толуолсульфокислота, FeCl₃, Al₂O₃ (табл. 1)

Выход ацеталя 2,2-диметил-4-гидроксиметилен-1,3-диоксолана (изопропилиденглицерина) с участием *n*-ТСК в проточном реакторе, нагреваемый микроволновым излучением при температуре за время 1-2 мин достиг 84 %. Для получения сравнимых выходов при термическом нагреве необходимо 12-24 ч (табл. 1) [33].

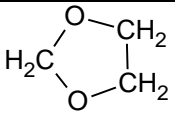
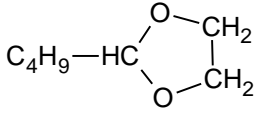
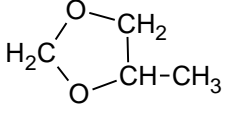
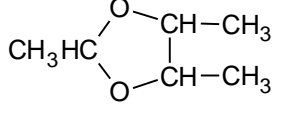
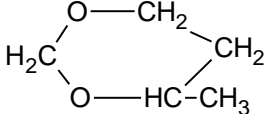
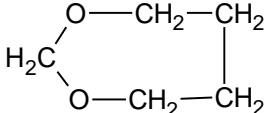
Таблица 1 – Выходы 1,3-диоксоланов в зависимости от вида заместителя и катализатора [31]

Исходный альдегид	Выход 1,3-диоксоланов, %		
	<i>n</i> -ТСК	FeCl ₃	Al ₂ O ₃
гептаналь	96	97	75
бензальдегид	81	77	90
<i>o</i> -метоксибензальдегид	90	95	92
3-фенилпропаналь	88	91	95
<i>n</i> -нитробензальдегид	97	83	96
<i>n</i> -хлорбензальдегид	96	97	91

В различных работах циклические ацетали образуются в реакциях между альдегидами или кетонами со спиртами в присутствии различных кислот Льюиса, таких как TiCl₄ [34], RuCl₃ [35], AlCl₃ [36], CoCl₂ [37] и др. Некоторые из кислот Льюиса могут выступать как дегидратирующие агенты. Реакцию можно осуществлять как без растворителя, так и с его присутствием. Выход производных 1,3-диоксолана с применением катализатора AlCl₃ [36] в присутствии четыреххлористого углерода при температуре 40-80 °С в течение 5 часов колебался в пределах от 36 до 88 %. За последние годы, согласно [38], часто применяют ряд полимерных катализаторов с нанесенной кислотой Льюиса для различных органических синтезов. Эти металлорганические катализаторы обладают, как показали эксперименты, достаточной активностью и стабильностью и могут использоваться повторно несколько раз. В качестве таких кислот Льюиса выступают хлориды олова, титана, железа и т. д., а в качестве полимера наиболее часто – это сополимеры стирола и дивинилбензола. Однако такие катализаторы намного дороже минеральных кислот и их использование в промышленности не уместно.

В работе [39] специфическим катализатором выступает газообразный диоксид серы SO_2 . Реакция может быть реализована, например, путем непрерывного барботирования газообразного SO_2 через реакционную смесь. По сравнению с другими катализаторами, диоксид серы приводит к ускорению химической реакции получения 1,3-диоксацикланов и высоким выходам (табл. 2).

Таблица 2 – Выходы синтезированных ацеталей [39]

№	Карбонильное соединение	Диол	Ацеталь Структурная формула	Выход (%)
1	HCHO	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		85
2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		77
3	HCHO	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$		91
4	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$		84
5	HCHO	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$		94
6	HCHO	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		87

Однако если рассматривать технологическую составляющую, то данный катализатор не является перспективным, поскольку схема должна включать применение разнообразных барботажных колонн и способы улавливания SO_2 . В этом случае технологическая схема значительно усложняется.

Существует множество различных катализаторов, которые характеризуются индивидуальными специфическими свойствами, но, как правило, они мало изучены и исследованы в лабораторных условиях.

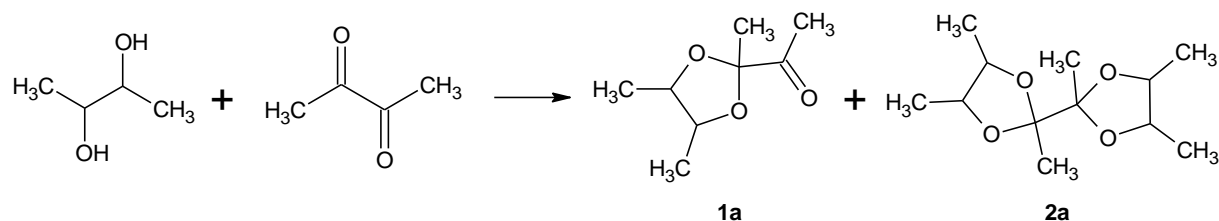
1.1.2 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии кетонов и 1,2-гликолей

Как правило, кетоны в подобных синтезах циклических ацеталей не проявляют высокую реакционную способность в сравнении с альдегидами. Наиболее используемым кетоном при проведении реакций является ацетон. Ацетон удобен тем, что он выполняет еще и функцию растворителя. Помимо ацетона используются также циклогексанон, циклопентанон и пентан-3-он; термодинамическая устойчивость продуктов реакции часто зависит от исходного кетона [40, 41]. Причем все эти кетоны обладают симметричностью, что позволяет избежать образования диастереомеров 1,3-диоксолана [42]. Однако, применение несимметричных кетонов в случае асимметричного синтеза не исключает такой возможности, если преимущественно один диастереомер проявляет высокую селективность [42].

Упомянутые ранее катализаторы также пригодны для образования 1,3-диоксоланов из кетонов и 1,2-диолов. При использовании, например, 0.25-1 %-ной серной или соляной кислоты в качестве катализатора в реакции между этиленгликолем и ацетоном, метилэтилкетонем и гептан-4-оном соответствующие 2,2-диалкил-1,3-диоксоланы образуются с выходами 8, 15 30 %. Выходы значительно можно увеличить при наличии в реакционной среде дегидратирующих агентов.

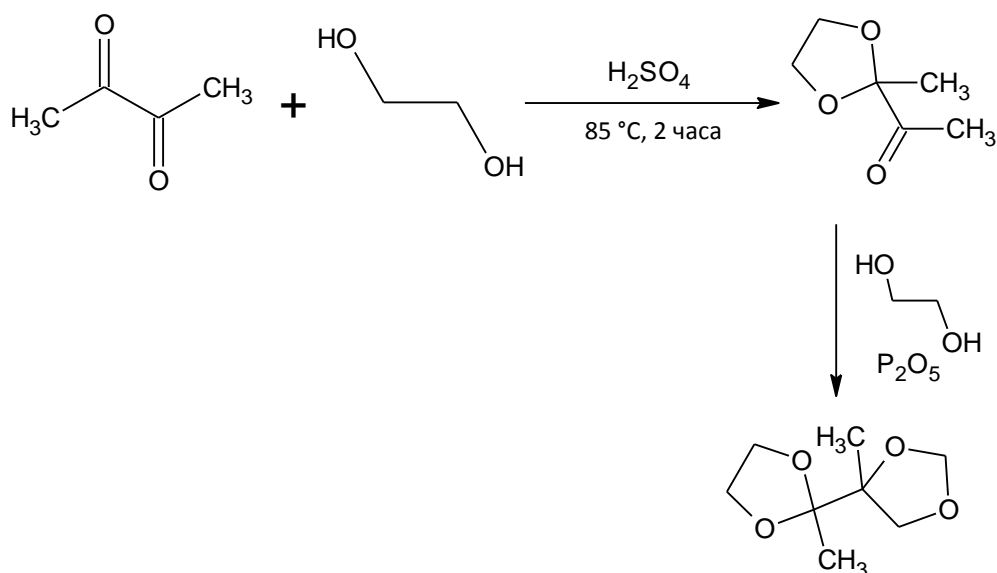
При взаимодействии бутандиола-2,3 с диацетилом в присутствии минеральных кислот (серной или соляной) образуются два вещества, структура которых показана на схеме 6 [43, 44]:

Схема 6



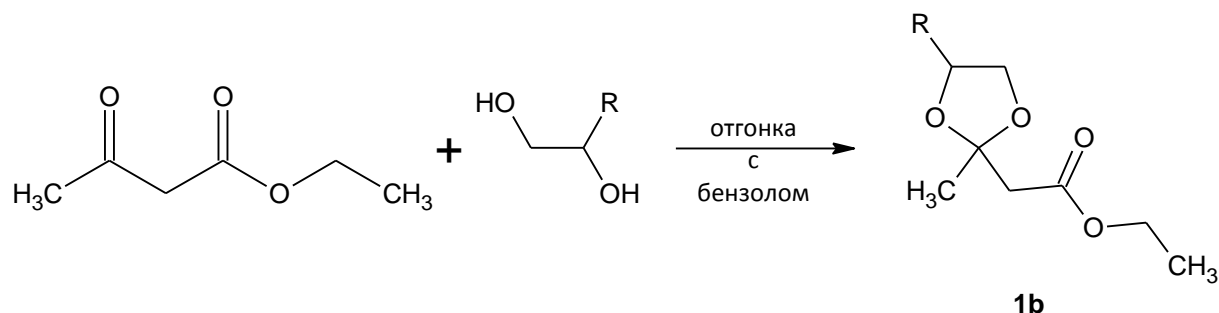
Диацетил при взаимодействии с этиленгликолем образует либо моно- либо дициклический кеталь в зависимости от конденсирующего агента, такого как пятиокись фосфора [45].

Схема 7



Применение пятиокиси фосфора [46] позволяет не только ацетону реагировать со многими гликолями, в том числе и с сахарами, но и получать высокие выходы 1,3-диоксоланов. Автор статьи [47] предлагает метод получения циклических кеталей типа **1b** ($\text{R} = \text{H}$ или CH_3) с выходом около 87 % из ацетоуксусного эфира и небольшого избытка гликолей (1 : 1.1 моль соответственно) с проведением азеотропной отгонки образующейся воды, применяя бензолсульфокислоту или *n*-толуолсульфокислоту при температуре 99.5-101.0 °С.

Схема 8

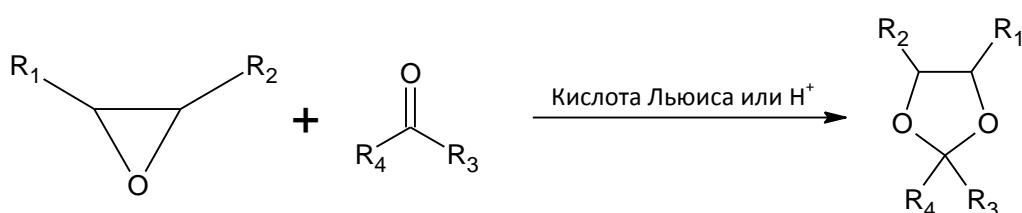


1.1.3 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии α -окисей

При изучении свойств оксидов этилена в работе [48] было обнаружено, что эти соединения реагируют с альдегидами и кетонами в присутствии хлоридов металлов, приводящие к образованию 1,3-диоксоланов со значительными низкими выходами от 22-32 %. В последующие годы данный способ проведения такой реакции существенно усовершенствовался, были подобраны условия, различные катализаторы, концентрации реагентов, приводящие к резкому росту выходов продуктов до 80-90 %.

Суммарная реакция может быть представлена следующим образом:

Схема 9



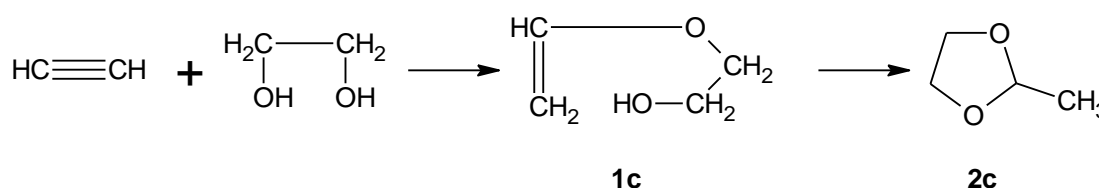
Различные кислоты Льюиса, выступающие в роли катализаторов, такие как трифторметасульфат меди(II) $(CF_3SO_3)_2Cu$ [49], комплекс трифторид бора–диэтиловый эфир $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [50, 51], хлорид цинка(II) $ZnCl_2$ [52], хлорида олова(II) $SnCl_2$ [53], часто используются для активации такой трансформации; известно также и применение кислот Бренстеда, катализируемые данный процесс [54].

1.1.4 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии ацетилена и 1,2-гликолей

В статьях [55, 56] известно получение линейных ацеталей при взаимодействии ацетилена с одноатомными спиртами в присутствии катализатора соли ртути (II) и серной кислоты. Этот же метод использовался в статье [57] для получения циклических ацеталей из ацетилена и гликолей. Для получения диоксоланов с выходом более 75 % применяются эффективные катализаторы – трифторид бор и ртутные соединения [58-63].

Имеются предположения, что данная реакция протекает через промежуточное образование β -оксиэтилвинилового эфира (**1c**) [57], который далее в присутствии серной или бромоводородной кислот подвергается быстрой перегруппировке, образуя 2-метил-1,3-диоксолан (**2c**) с выходом 90 % [64].

Схема 10



1.1.5 Другие методы синтеза 1,3-диоксоланов

Как правило, ацетали синтезируются при взаимодействии альдегидов или кетонов со спиртами или полиолами, нередко находящихся в большом избытке в присутствии кислотного катализатора. Обычно в качестве растворителя используется толуол, а катализатором является *n*-ТСК.

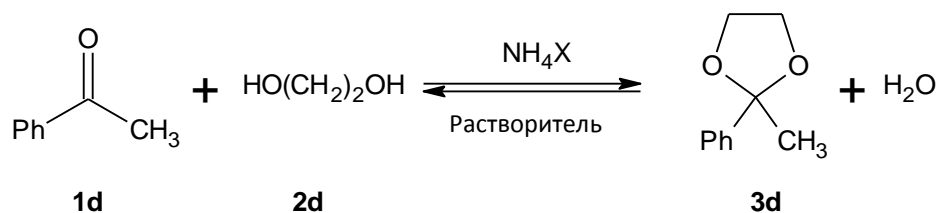
Применение циклопентил метилового эфира (ЦПМЭ) [65], также известного как метоксициклопентана, является альтернативным вариантом использования эфирного растворителя, в отличие от таких эфиров, как тетрагидрофуран, диоксан и диэтиловый эфир. Данный растворитель характеризуется низкой токсичностью, высокой температурой кипения, устойчивостью к кислотам и щелочам. Образует азеотропную смесь с водой

(т. кип. 83 °С). ЦПМЭ применяют в качестве растворителя при синтезе 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов в результате реакции ацетализации алифатических и ароматических альдегидов или кетонов в присутствии аммонийных солей как экологически чистых кислотных катализаторов.

Более того, такие вещества, как хлорид, бромид и гидросульфат аммония являются весьма дешевыми, легкодоступными, приводят к малым количествам образующихся отходов. Кроме того, стоит отметить, что эти соли не нуждаются ни в какой активации, как это требуется, например, для других кислых твердых катализаторов, таких как цеолиты или глины.

При взаимодействии ацетофенона (**1d**) с этандиолом-1,2 (**2d**) в присутствии кислотного катализатора при нагревании с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка был получен соответствующий 1,3-диоксолан (**3d**).

Схема 11



В качестве сравнения проводили реакции с такими растворителями, как толуол, ЦПМЭ и 2-метилтетрагидрофуран при прочих равных условиях (табл. 3).

Таблица 3 – Синтез диоксолана 3d¹ [65]

Диол (экв)	Растворитель	NH ₄ X	Выход 3d (%) ²
1	2	3	4
1.1	ЦПМЭ	NH ₄ HSO ₄	90
1.5	ЦПМЭ	NH ₄ HSO ₄	95
2.0	ЦПМЭ	NH ₄ HSO ₄	98

¹ Все реакции проводились при нагревании в течение 6 ч в присутствии катализатора (3 мол. % от **1d**).

² Определено с помощью ¹H-ЯМР для реакционной смеси.

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
1.1	ЦПМЭ	NH_4Br	79
1.1	ЦПМЭ	NH_4Cl	65
1.1	Толуол	NH_4HSO_4	80
1.1	2-МТГФ ³	NH_4HSO_4	31

1.2 Свойства и применения 1,3-диоксоланов

Данный класс соединений используется в процессе полимеризации в качестве регулятора длины цепи и агента передачи цепи. Он используется в текстильной промышленности для набухания или в качестве отделочного агента. Применяется в качестве растворителя для красок, лаков и чистящего средства, а также в качестве стабилизатора для галогенированных растворителей. Эта летучая жидкость смешивается с водой в любых пропорциях.

1,3-Диоксолан является сильным апротонным растворителем в технологии получения лекарственных препаратов, в производственных процессах или как самостоятельный реагент, нетоксичен, однако его пары обладают наркотическим и раздражающим действием. Класс опасности 4. ПДК – 50 мг/м^3 .

Многие применения диоксолана обусловлены его способностью быстро растворять полярные полимеры, такие как сложные полиэферы, эпоксидные смолы и уретаны. Небольшой размер молекул позволяет ему быстро проникать в полимер, в результате чего диоксолан применяют в различных способах нанесения покрытий. Его низкая температура кипения позволяет достичь высокой пропускной способности или быстрого высыхания.

³ 2-Метилтетрагидрофуран

Диоксолан также является существенным компонентом в производстве важных промышленных полимеров и некоторым полупродуктом в фармацевтической химии и медицине.

Растворимость полимеров в 1,3-диоксолане

Полярные полимеры размягчаются или растворяются в диоксолане. Обычно, хлорированные растворители широко используются в таких веществах, как, акрилаты, целлюлоза, уретаны, фенолы, нитрилы, мочевиноформальдегидные и алкидные смолы и т. д. Тем не менее, диоксолан находит все более широкое применение с этими и другими полимерными системами, такими как сложные полиэфиры, эпоксидные смолы, винилы и галогенсодержащие полимеры.

Красильный раствор, содержащий сополимер акрилата и алкидных смол вместе с диоксоланом формирует плотносцепленные полиэфирную и акрилатную пленки. Растворы цианэтилированных углеводов для производства литых пленок получают также с помощью диоксолана.

Полиоксиэфир (феноксисмола) может быть получен с помощью растворов четвертичной соли аммония или фосфониевой соли, содержащие диоксолан [66]. Сроки хранения мочевино- и фенолформальдегидных смол были продлены при получении их в диоксолане.

Диоксолан используется в качестве связующего растворителя при использовании полиэфирных этикеток для маленьких и больших пластиковых бутылок, содержащих безалкогольные напитки, воду или другие жидкости. Капля диоксолана непрерывно наносится на полиэфирную пленку, которая быстро сворачивается вокруг капли и склеивается. Диоксолан быстро смягчает поверхность, и полимерные цепи переплетаются и связываются. Диоксолан также используется для склеивания акриловых полимеров друг с другом.

Диоксолан – вещество, применяемое для пластификации полиакриламида [67], в этом случае полиакриламид, выполняющий роль пластификатора, может быть сформирован в полезные предметы. ПВХ также растворяется в диоксолане.

Полиэфирная пленка с покрытием

Полиэфирные пленки с покрытием могут применяться при более высоких скоростях машины, с применением диоксолана в качестве растворителя благодаря его высокой проникающей способности [68]. Его способность к солюбилизации пигментов, а также к быстрому смягчению полиэфирных пленок позволяет краскам на основе диоксоланов превзойти другие краски на основе растворителей. Диоксолан быстро высыхает, после чего его используют как покрытия при высокой скорости печати.

Из-за своей склонности к солюбилизации полимеров диоксоланы могут использоваться при удалении краски, пленки и смывки фоторезистов [69]. Удаления сшитой алкидной смолы можно произвести в течение 30 минут после нанесения диоксолана.

Использование диоксолана в качестве реагента

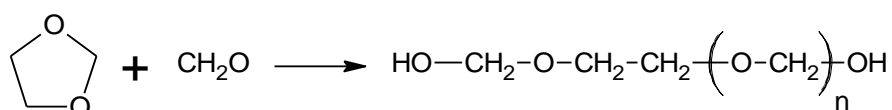
Хотя диоксолан известен как растворитель, также он применяется в качестве мало известного ингибитора для 1,1,1-трихлорэтана [70], вследствие чего эта молекула претерпевает ряд химических превращений, чтобы произвести множество особых и полезных молекул. Некоторые из этих реакций являются весьма характерными и специфическими.

Гомо- и сополимеризация с альдегидами

Существует множество публикаций о диоксоланах, выступающих в качестве мономера или сомономера при получении полиацеталей [71, 72].

Большинство полимеризаций (с участием диоксолана либо с самой собой, либо с альдегидами и эфирами) проходит через катионный механизм с использованием сильных кислот Льюиса, таких как BF_3 -эфират, SbF_5 , HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, AsF_5 и др.

Использование как сомономера с формальдегидом при получении стабильного ПОМ – Полиоксиметилена (полиформальдегида)



Он также используется в качестве сомономера с гомологами формальдегида, такие как 1,3,5-триоксан [71] и 1,3,5,7-тетраоксокан. Диоксолан может сополимеризоваться с тетрагидрофураном (ТГФ). Для получения полиацеталей, обладающих улучшенными смазывающими свойствами, диоксолан может олигомеризоваться со стеариновым альдегидом, затем его смешивают с высокомолекулярным сополимером триоксандиоксолана. Катионоактивный полидиоксолан при смешивании с полистиролом образует привитую сополимеризацию без образования геля.

Участие в различных полимерных системах

Диоксолан используется в фотоиницировании стирола и в катионно-катализируемой сополимеризации со стиролом. Малеиновый ангидрид полимеризуется в присутствии диоксолана с получением вязкого олигомера с диоксолановыми концевыми группами [73].

При использовании его как инициатора, диоксолан позволяет контролировать процесс молекулярно-массового распределения в производстве полимеров винилового эфира.

Диоксолан может служить регулятором молекулярной массы в полимеризации винилового хлорида, а также для стабилизации сшитого ПВХ.

Привитые сополимеры сложного эфира целлюлозы готовят путем обработки ацетата целлюлозы диоксоланом [74].

Металлоорганические и неорганические системы

Пестицидные композиции, содержащие металлические соли пентахлорфенола и гидроксиламина могут быть приготовлены в высоких концентрациях с диоксоланом, после чего его разбавляют водой без осаждения активных ингредиентов [75].

Бутадиен циклотримеризуется в присутствии соединений алкоксититана и диоксолана. В отличие от проведения реакции Гриньяра в ТГФ с пентафторбензонитрилом, которая не была столь успешной, замена на ТГФ с диоксоланом привела к желаемому соединению [76].

По аналогии, как и большинство эфиров этиленгликоля, диоксолан растворяет некоторые неорганические соли. Диоксолан прекрасно работает в перхлорат магниевого системах при изготовлении полупроницаемых мембран [77]. LiBH_4 быстро и количественно синтезируется из NaBH_4 и галогенидов лития в диоксолане. Формированию светлых нефтяных растворов сверхосновных сульфонов щелочноземельных металлов способствует диоксолан. Одна из областей применения диоксолана – растворитель, а именно при создании растворов электролитов, применяемых в электрических конденсаторах, для электрохромной ячейки на основе WO_3 и в электрохимической системе, в которой водород растворяется в палладии.

Модификация титанового катализатора с диоксоланом приведет к чередующимся сополимерам между сопряженными диолефинами и моноолефинами [78].

Литиевые батареи

Преимущества диоксолана при смешивании его растворами электролитов (органическими) литиевых батарей получили широкое признание с первых дней использования литиевых систем [79, 80].

Металлообработка и гальванизация

В этой области применения диоксолан выполняет функцию, главным образом, это в качестве полимера или полимерного связующего (полимерной матрицы) при получении композиционных материалов. Продукт, полученный по реакции при взаимодействии диоксолана с ацетиленовыми спиртами, используется в качестве блескообразующей добавки в электролитическом никелировании. Диоксолан позволяет контролировать процесс нанесения покрытий в гальванических оловянно-свинцовых системах. Добавление диоксолана к минеральным кислотам в травильном растворе повышает эффективность раствора. Использование полидиоксоланов при электроосаждении меди приводит к получению блестящих, высокопластичных, равномерно распределенных по поверхности меди осадков с низкими внутренними напряжениями.

Прочие применения

Диоксолан эффективен в ряде различных применений. Характерной особенностью диоксолана, кислородсодержащего соединения, является способность заметно повышать октановое число бензина [81]. Аналогично, диоксолан позволяет увеличить и цетановое число дизельного топлива, что приведет к повышению температуры застывания и снижению температуры гелеобразования – что немаловажно для езды в зимнее время и хранения дизельного топлива.

Диоксолан это солюбилизующий компонент для пенопласта на основе фенольной смолы. Он является эффективным растворителем для удаления смол и асфальтенов в нефтяной промышленности.

При нитровании диоксолан может быть получен энергетический пластификатор, используемый для ракетных топлив и взрывчатых веществ. Хлорированные растворители могут быть стабилизированы в целях предотвращения металл-индуцированного разложения при использовании диоксолана. В скруббере он может служить в качестве вещества, способного поглощать выбросы NO_x , образующихся в процессе сжигания.

Диоксолан является необходимым сырьем для производства такого противовирусного препарата, как ацикловир.

Диоксолан используется для нанесения и удаления пленок фоторезиста с поверхности подложки, к примеру кремниевой пластины, методом фотолитографии вследствие своей способности быстро растворять эти полимеры, не оставив никаких остаточных полимеров на подложках.

Циклические кетали и ацетали, содержащие заместители в положениях 2 и 4 диоксоланового цикла обладают активностью против грамположительных и грамотрицательных микробов [82]. Эти соединения могут использоваться в качестве обеззараживающих средств, антисептиков, для стерилизации рабочих поверхностей и приборов, инструментов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения синтеза

Испытания катализаторов для синтеза 1,3-диоксоланов проводили в лабораторной установке (рисунок 1).

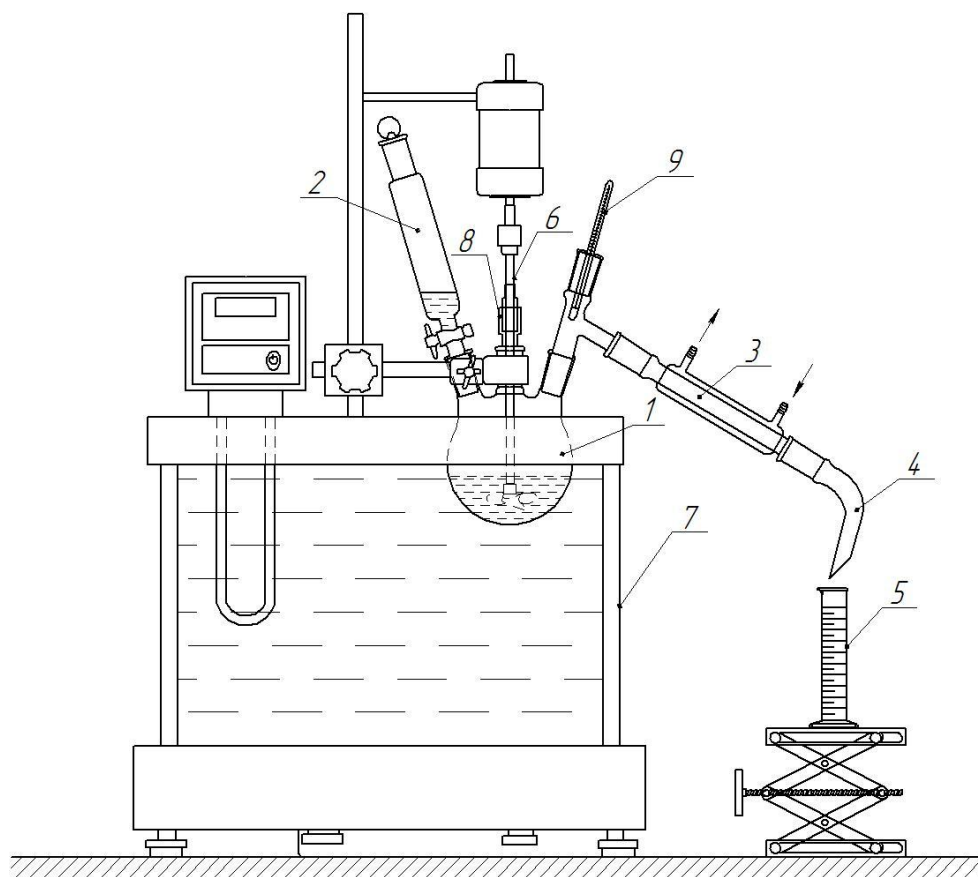


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для проведения синтеза

1,3-диоксоланов на различных катализаторах:

- 1 – трехгорлая круглодонная колба; 2 – капельная воронка; 3 – прямой холодильник; 4 – аллонж; 5 – приемник; 6 – механическая мешалка;
7 – термостат; 8 – гидрозатвор; 9 – термометр

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором, капельной воронкой, прямым холодильником и термометром, погрузили 50 мг катализатора. В роли гомогенного катализатора использовали *n*-толуолсульфокислоту, в качестве гетерогенных

катализаторов в ходе синтеза выступали катиониты КУ-23, Tulsion T-62 в H^+ -форме и Amberlyst 15. Катиониты предварительно замачивали в этиленгликоле в объеме 0,657 мл (0.011748 моль в 20%-ном избытке по сравнению с ацеталем) на сутки для набухания. Колбу с катализатором поместили в термостат. При этом катионитам дали прогреться в течение часа при температуре 85 °С. Затем одновременно в колбу добавили 2 г (0.00979 моль) ацетала (3,3-диэтоксипроп-1-ин-1-ил-бензола) и 20 мл, обезвоженного над хлоридом кальция, бензола. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании. Начальный момент времени фиксировался после того, как с холодильника в приемник упала первая капля конденсата. В дальнейшем вели отгонку до получения 2 мл конденсата в приемнике, записывая время окончания отбора. После достижения нужного объема приемник конденсата заменяли, а через капельную воронку вносили 2 мл бензола для поддержания неизменности состава в реакционной смеси. В ходе реакции для поддержания равномерности скорости отбора конденсата увеличивали температуру в водяной бане до 90 °С с шагом в один градус и изотермически удерживали до конца реакции. Состав смеси в приемнике определялся газохроматографическим методом, пример хроматографы приведен на рисунке 2.

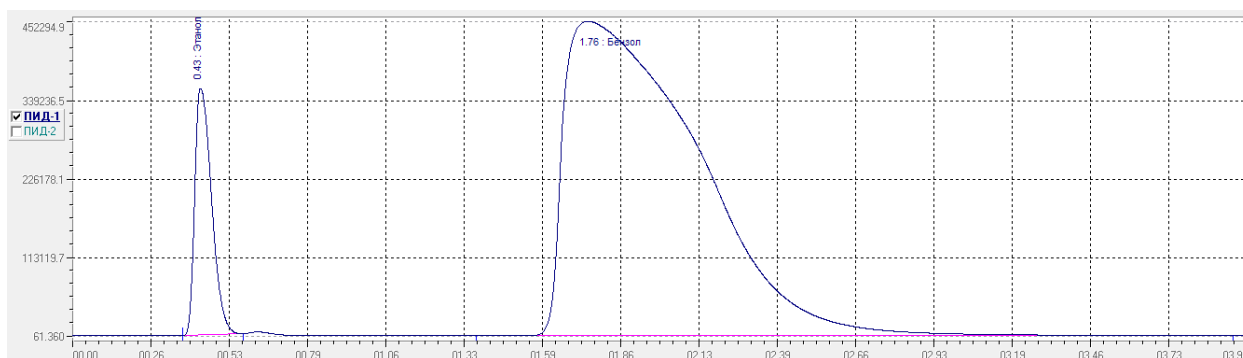


Рисунок 2 – Хроматограмма дистиллята. Слева направо: первый пик – этанол, второй – бензол.

После завершения хроматографического анализа записывали значение площади пика этанола напротив соответствующей пробы. Синтез вели до

прекращения выделения этанола (концентрация этанола в дистилляте близкая к нулю).

Газохроматографический анализ дистиллята в реакционной среде проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором; газ-носитель – гелий. Для определения этанола использовали насадочную колонку длиной 1 м, заполненную полиэтиленгликолем 20000 на полисорбе-1. Расход газа-носителя 30 мл/мин, температура испарителя 250 °С, детектора – 250 °С, колонки – 160 °С (изотермический режим). Время анализа составляло 4 мин.

2.2 Определение статической обменной емкости катализаторов

Статическую обменную емкость для сухих образцов *n*-толуолсульфокислоты и катионитов КУ-23, Tulsion Т-62 в Н⁺-форме и Amberlyst 15 определяли по ГОСТ 20255.1-89.

В колбу с притертой пробкой емкостью 100 мл загружали навеску сухого катализатора (0.1 г), взвешенную с точностью ± 0.0002 г, и добавляют 10 мл 0.1 н. раствора гидроксида натрия. Колбу выдерживали при комнатной температуре не менее 10 часов, периодически осторожно встряхивая. Затем отбирали пипеткой 5 мл раствора и титровали 0.05 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Статическую обменную емкость (СОЕ, в мэкв·г⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{n(VNk - V_1N_1k_1)}{m},$$

где *n* – отношение общего объема анализируемого раствора к объему, взятому на анализ; *V* – объем раствора, взятого на анализ, мл; *V*₁ – объем 0.05 н. раствора НСl, пошедший на титрование, мл; *N* и *N*₁ – нормальность растворов NaOH и НСl соответственно; *k* и *k*₁ – поправочные коэффициенты к нормальности растворов NaOH и НСl соответственно; *m* – масса катализатора, взятая на анализ, г.

Масс-спектры были получены на приборе GCMS-QP2010 Ultra (ЭИ, 70 эВ) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30 м. Режим анализа: температура испарителя 300 °С, термостат колонок 50 °С 2 минуты нагрев 10°/мин до 300 °С, температура переходной линии 250 °С, температура источника ионов 200 °С. Газ-носитель: гелий скорость 1,5 мл/мин. Диапазон измеряемых масс 40(50)-400 Да.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были получены на приборе Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 при комнатной температуре.

2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7.43 дд (2H, ArH), 7.21-7.28 м (3H, ArH), 5.85 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 4.04 м (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.87 м (2H, $\text{CH}_{2(4a-b)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 131.48 2C^{13} , 128.60 C^{11} , 127.98 2C^{12} , 121.30 C^8 , 93.03 C^2 , 84.70 C^6 , 84.53 C^7 , 64.15 $2\text{C}^{4,5}$.

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 88 (11.06), 102 (100.00), 114 (39.04), 129 (26.95), 174 $[\text{M}]^+$ (10.78).

2-гекс-1-ин-1-ил-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 5.46 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 3.91 м (2H, $\text{CH}_{2(4a-b)}$), 3.77 м (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 2.23 т (2H, $\text{CH}_{2(8a-b)}$), 2.10 дт (2H, $\text{CH}_{2(8a-b)}$), 1.38 м (2H, $\text{CH}_{2(9a-b)}$), 1.30 м (2H, $\text{CH}_{2(10a-b)}$), 0.79 т (3H, $\text{CH}_{3(11a-c)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 92.84 C^2 , 86.14 C^7 , 75.78 C^6 , 64.01 $2\text{C}^{4,5}$, 29.98 C^9 , 21.56 C^{10} , 17.87 C^8 , 13.43 C^{11} .

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 91 (10.42), 111 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ (22.54), 125 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (100.00), 153 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (43.41).

4-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7.41 дд (2H, ArH), 7.18-7.27 м (3H, ArH), 5.45 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 5.76 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 5.92 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 3.37 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.64 т (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 4.01 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 4.07-4.20 м (1H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.56 т (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.71-3.84 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 4.07-4.20 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 4.39 скст (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 1.24 д (3H, $\text{CH}_{3(14a-c)}$),

1.32 д (3H, $\text{CH}_{3(14a-c)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 131.50 2C^{13} , 128.60 C^{11} , 128.54 C^{11} , 127.98 2C^{12} , 121.48 C^8 , 121.44 C^8 , 93.05 C^2 , 92.91 C^2 , 85.05 C^7 , 84.86 C^7 , 84.57 C^6 , 73.00 C^4 , 71.81 C^4 , 70.50 C^5 , 70.33 C^5 , 18.07 C^{14} , 17.58 C^{14} .

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 75 (14.93), 88 (10.83), 102 (100.00), 114 (45.54), 129 (25.79), 188 $[\text{M}]^+$ (7.23).

2-(фенилэтинил)-4-пропил-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 7.41-7.47 м (2H, ArH), 7.25-7.30 м (3H, ArH), 5.93 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 5.79 с (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 4.23-4.34 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 4.16 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.97-4.08 м (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.97-4.08 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.64 дд (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.47 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 1.25-1.83 м (4H, $\text{CH}_{2(14a-b, 15a-b)}$), 0.93 т (3H, $\text{CH}_{3(16a-c)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 131.60 2C^{13} , 128.63 C^{11} , 128.57 C^{11} , 128.02 2C^{12} , 121.62 C^8 , 121.59 C^8 , 93.10 C^2 , 92.97 C^2 , 85.10 C^7 , 84.89 C^7 , 84.63 C^6 , 76.92 C^4 , 75.63 C^4 , 69.39 C^5 , 69.16 C^5 , 35.05 C^{14} , 34.79 C^{14} , 18.84 C^{15} , 18.70 C^{15} , 13.73 C^{16} .

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 88 (11.11), 102 (100.00), 114 (55.88), 129 (27.60), 147 (4.46), 173 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ (3.02), 215 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (1.08).

2-гекс-1-ин-1-ил-4-пропил-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 5.58 т (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 5.44 т (1H, $\text{CH}_{(2a)}$), 4.08-4.20 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 4.04 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.91-3.99 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.87-3.94 м (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.55-3.64 м (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.45-3.55 м (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 3.50 дд (1H, $\text{CH}_{(4a)}$), 3.36 дд (2H, $\text{CH}_{2(5a-b)}$), 2.26 тд (2H, $\text{CH}_{2(8a-b)}$), 2.14 тк (2H, $\text{CH}_{2(8a-b)}$) 1.21-1.73 м (4H, $\text{CH}_{2(12a-b, 13a-b)}$), 1.21-1.73 м (4H, $\text{CH}_{2(9a-b, 10a-b)}$), 0.87 т (3H, $\text{CH}_{3(14a-c)}$), 0.82 т (3H, $\text{CH}_{3(11a-c)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 92.92 C^2 , 92.73 C^2 , 86.43 C^7 , 86.04 C^7 , 76.76 C^4 , 76.37 C^6 , 76.26 C^6 , 75.43 C^4 , 69.27 C^5 , 69.17 C^5 , 35.14 C^{12} , 34.92 C^{12} , 30.15 C^9 , 30.08 C^9 , 21.70 C^{10} , 18.10 C^8 , 18.05 C^8 , 18.88 C^{13} , 18.75 C^{13} , 13.75 C^{14} , 13.26 C^{11} .

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 69 (100), 109 (17.86), 124 (9.13), 153 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ (36.79), 167 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (19.16), 195 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (14.34).

2-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолан. ЯМР ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 7.23-7.30 м (3H, ArH); 7.39-7.46 м (2H, ArH), 3.95-4.15 м (4H, $\text{CH}_{2(4a-b, 5a-b)}$), 1.81 с (3H, $\text{CH}_{3(14a-c)}$). ЯМР ^{13}C JMOD (75 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 131.57 2C^{13} , 131.37 C^{11} , 128.44 C^8 , 128.06 2C^{12} , 101.01 C^2 , 91.33 C^6 , 87.31 C^6 , 83.43 C^7 , 82.62 C^7 , 64.46 $2\text{C}^{4,5}$, 26.25 C^{14} .

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 104 (25.04), 115 (21.45), 129 (100.00), 173 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (87.47), 188 $[\text{M}]^+$ (16.71).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве катализатора сравнения был применен гомогенный катализатор *n*-толуолсульфокислота. Кривая процесса выделения этанола приведена на рисунке 3. Из рисунка видно, что в начальный момент времени количество спирта, выделяемое в ходе реакции, большое (около 9 %) и со временем снижается из-за уменьшения концентраций исходных веществ. Выход циклического ацеталя составил 50.38 % (табл. 4).

Таблица 4 – Выходы синтезированного 1,3-диоксолана при применении различных катализаторов

Катализатор	Выход продукта, %
<i>n</i> -Толуолсульфокислота	50.38
КУ-23	2.36
Tulsion T-62	4.95
Amberlyst 15	43.64



Рисунок 3 – График зависимости содержания этанола от времени проведения реакции при применении катализатора *n*-толуолсульфокислота

В качестве гетерогенных катализаторов нами применялись катиониты КУ-23, Tulsion T-62 в H^+ -форме Amberlyst 15. Статическая обменная емкость (СОЕ) этих катализаторов была определена по ГОСТ 20255.1-89 и приведена в таблице 5. Во всех экспериментах для гомогенных и гетерогенных катализаторов использовалась одинаковая СОЕ, равная $8.7651 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$ (содержание миллиэквивалентов в 50 мг *n*-толуолсульфокислоты)

Таблица 5 – Статическая обменная емкость катионитов

Катионит	Статическая обменная емкость (СОЕ), $\text{мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$
КУ-23	8.6761
Tulsion T-62	8.6575
Amberlyst 15	8.6589

Самый лучший результат показывает катализатор Amberlyst 15, кривая процесса которого представлена на рисунке 4. Максимум выделения этанола (содержание этанола равно 2.69 %) наблюдается в 1 час 20 минут. Наличие пика выделения этанола в ходе реакции объясняется набуханием катализатора. При повторном применении катализатора, скорее всего его эффективность в начале реакции будет заметно выше. При применении данного катализатора конверсия продукта составила 43.64 % (табл. 4).

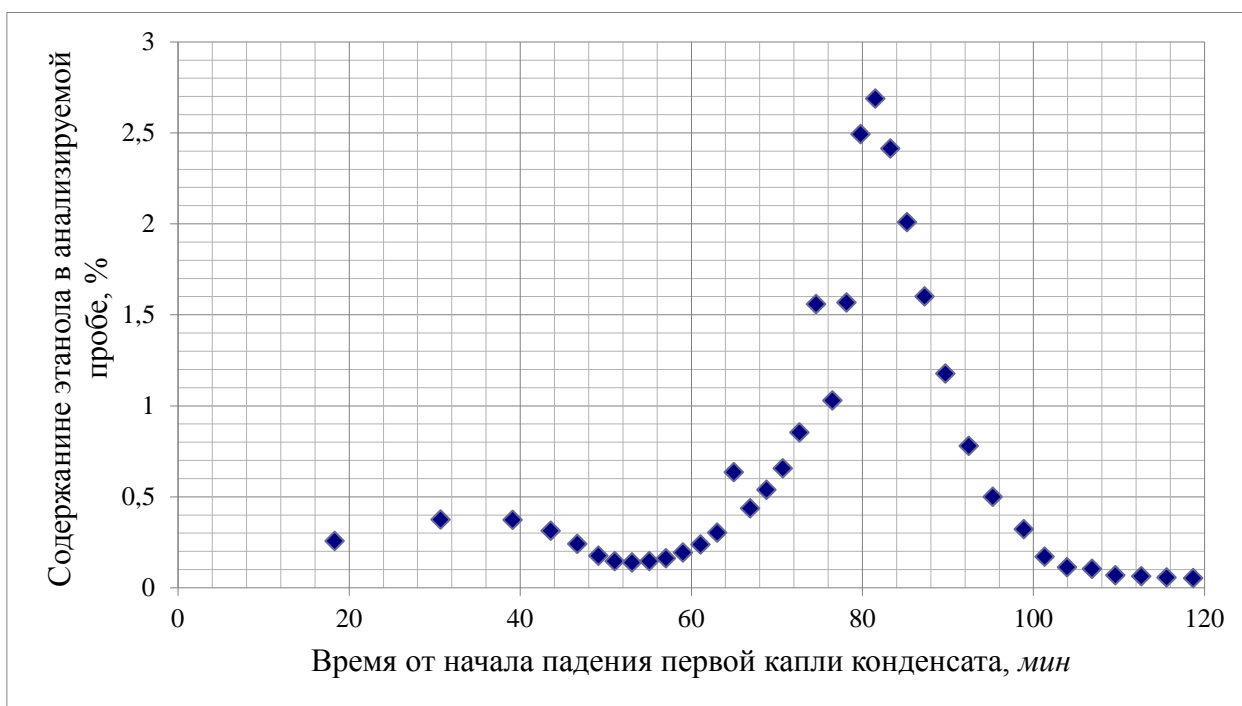


Рисунок 4 – График зависимости содержания этанола от времени проведения реакции при применении катализатора Amberlyst 15

Результаты испытаний катионитов КУ-23 и Tulsion T-62 приведены на рисунках 5 и 6. Как видно из графиков, содержание этанола, выделяющегося в ходе реакции, очень мало и составляет 0,23 % при использовании катализатора КУ-23, а при Tulsion T-62 – 0,36 %. Следовательно, и сам продукт реакции образуется в малых количествах. За время реакции, равное 60 мин, при применении катионита КУ-23 степень конверсии 1,3-диоксолана достигла 2,36 %, при Tulsion T-62 за время реакции, равное 120 мин – 4,95 % (табл. 4). Данные катализаторы, обладающие низкой каталитической активностью в синтезе 1,3-диоксоланов, не могут претендовать на роль промышленных.

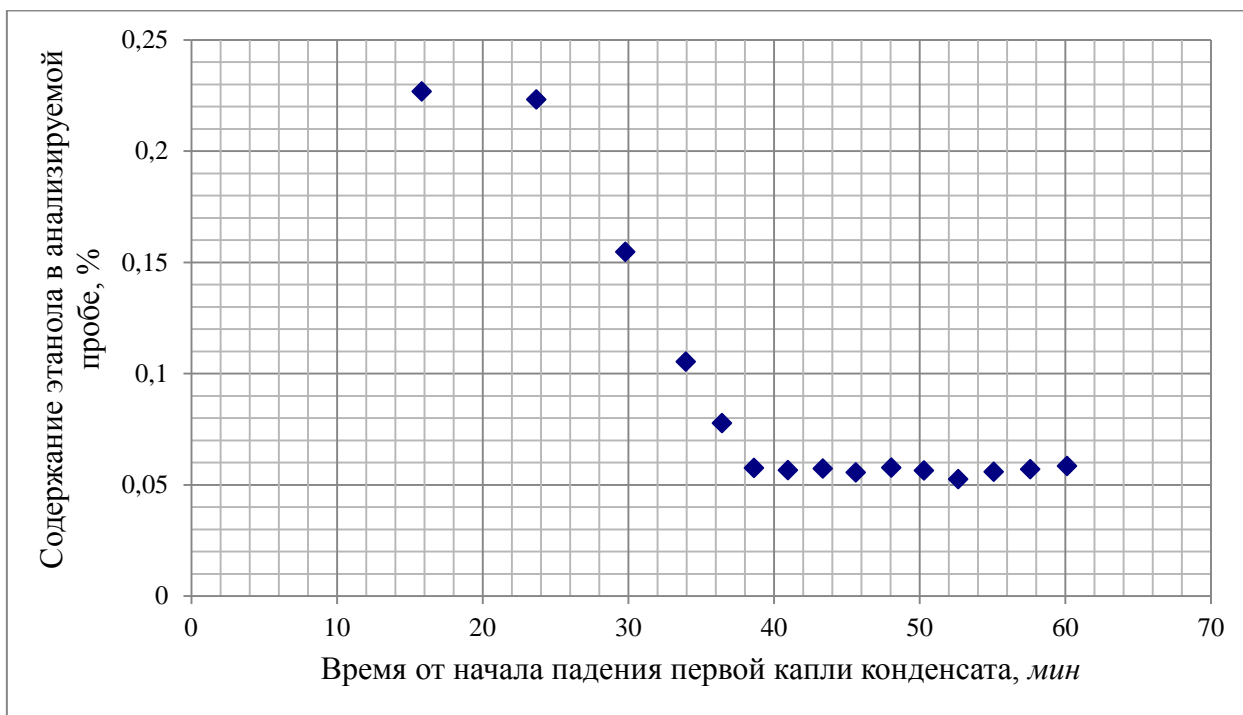


Рисунок 5 – График зависимости содержания этанола от времени проведения реакции при применении катализатора КУ-23

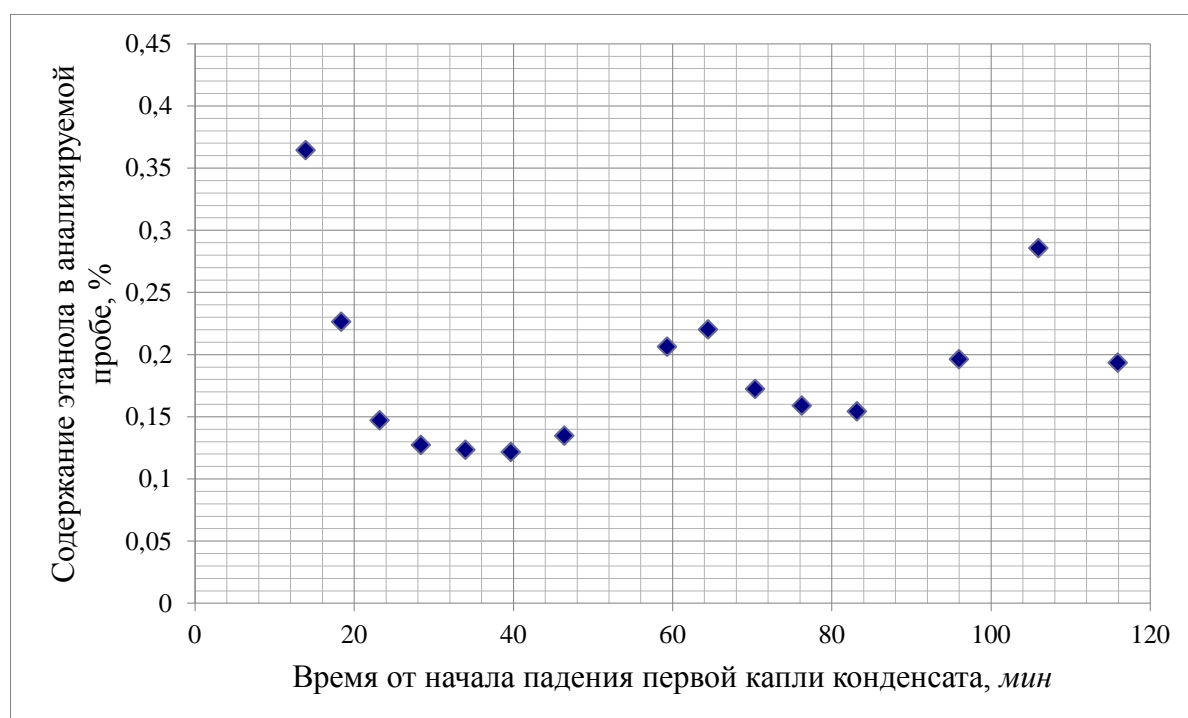


Рисунок 6 – График зависимости содержания этанола от времени проведения реакции при применении катализатора Tulsion T-62

Из полученных результатов видно, что самую высокую каталитическую активность проявляет *n*-толуолсульфокислота. Однако из-за технологических трудностей с отмывкой катализатора из готового продукта необходимо переходить на гетерогенные катализаторы, которые могут быть легко удалены. Из полученных данных нами было определено, что наилучшим из испытываемых катализаторов является Amberlyst 15.

Фрагментация циклических ацеталей ацетиленовых альдегидов довольно характеристичная (схемы 12-17). Как правило, в спектре тяжело обнаружить пики молекулярных ионов соединений, которые содержат два атома кислорода, разделенных атомом углерода (Приложение Б). Такие соединения обладают относительно небольшим пиком с массой $[M-1]^+$, которые соответствуют, вероятнее всего, отщеплению атома водорода от атома углерода, расположенного между атомами кислорода. Среди осколочных ионов наибольшую интенсивность среди таких соединений, как **1e**, **2e** и **3e** (схемы 12-14) имеют ионы с m/z 102 (на схеме не показаны). Их интенсивность равняется 100 % от M^+ . В этих же соединениях наиболее характерными осколочными ионами являются $[C_6H_5C\equiv C-CH]^+$ (m/z 114), образующиеся в результате частичного отрыва диоксоланового кольца и имеющих в нем заместителей в положении 4, интенсивность которых достигает 39-56 %.

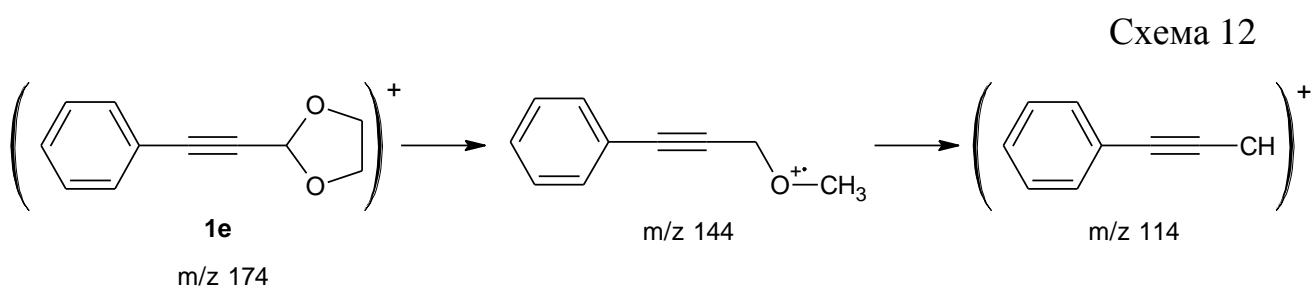
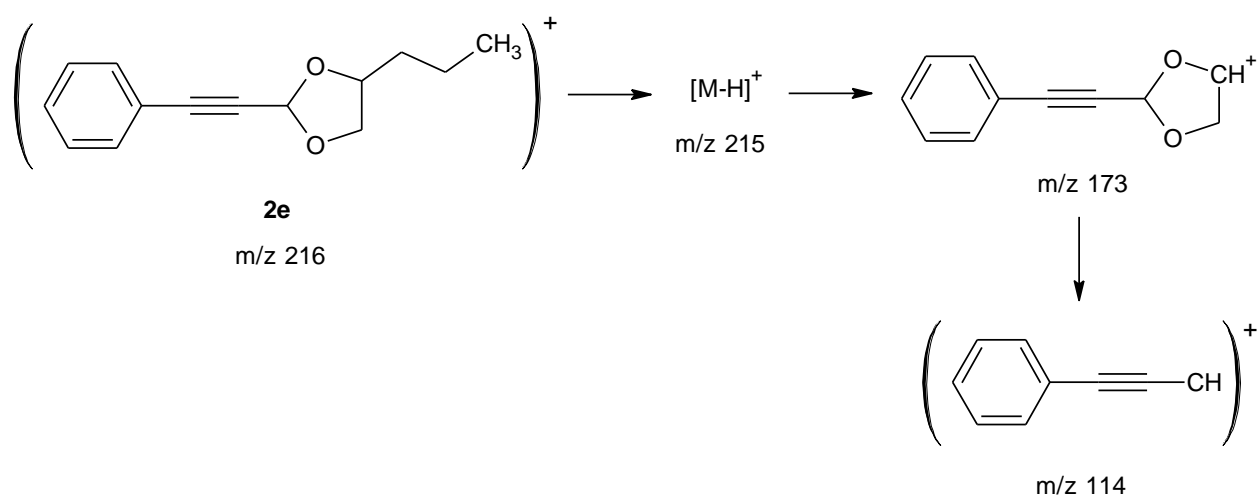


Схема 13



Масс-спектры соединений **3e** и **4e** содержат пики ионов $[M-\text{CH}_3]^+$, возникающих в результате элиминирования по следующим схемам 14 и 15, причем для соединения **4e** в положении 2 интенсивность пика максимально выражена, что позволяет использовать его с уверенностью для установления молекулярной массы диоксолана.

Схема 14

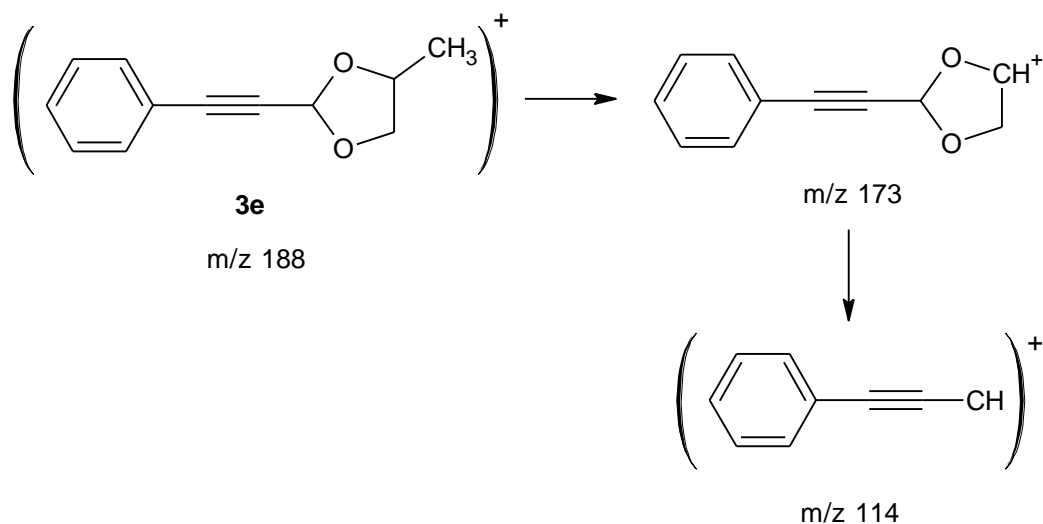
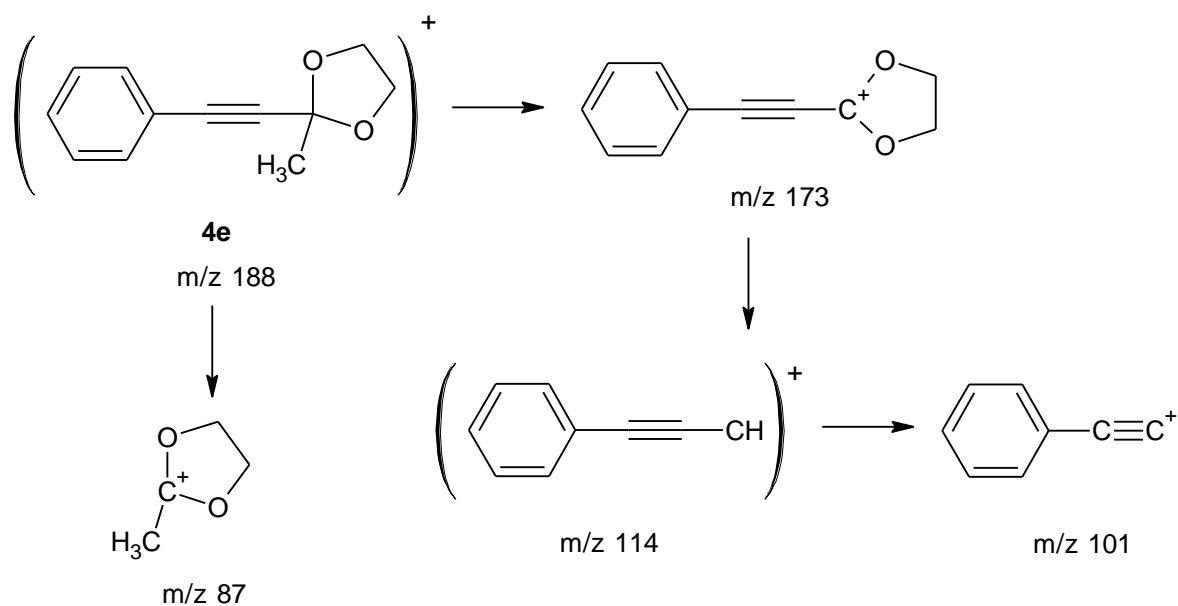


Схема 15



Для соединений **5e** и **6e** масс-спектры характеризуются интенсивными пиками ионов $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ m/z 125 (100 %) и m/z 167 (19 %) и $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ m/z 111 (23 %) и m/z 153 (37 %) соответственно, то есть происходит отщепление этильного и пропильного радикалов, фрагментации которых приведены на схемах 16 и 17.

Схема 16

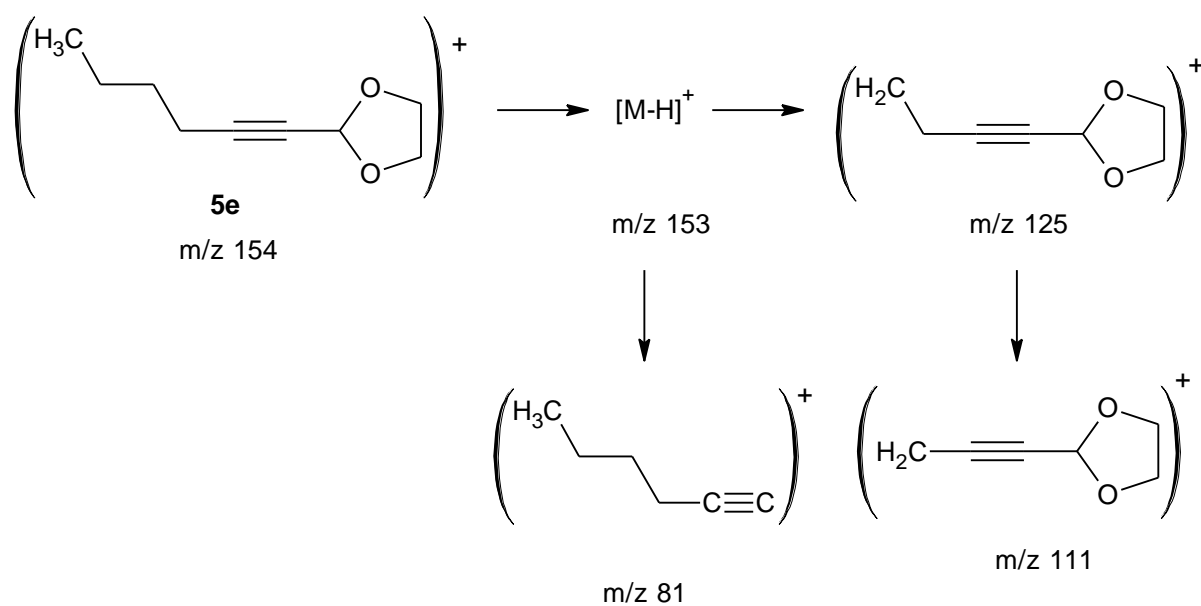
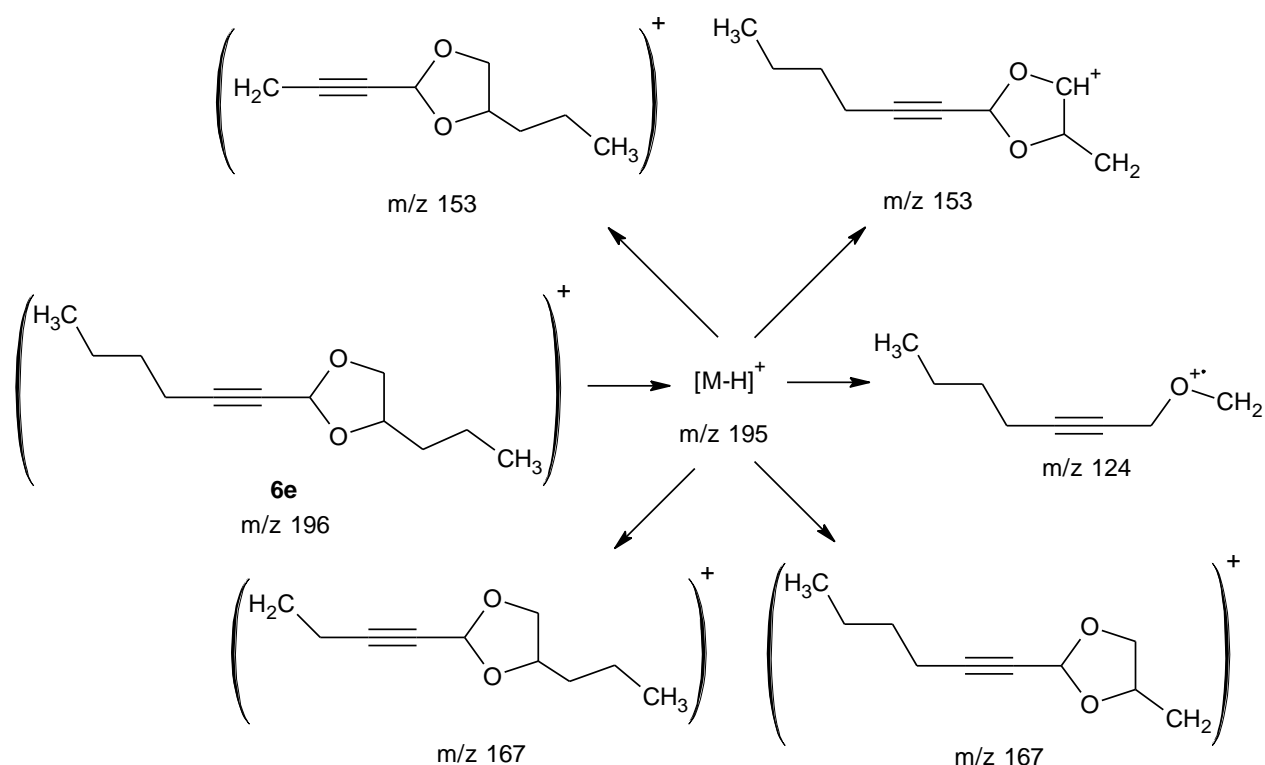


Схема 17



Структуру синтезированных 1,3-диоксоланов доказывали с помощью ЯМР-спектроскопии (Приложение А). В спектрах ЯМР 1H 1,3-диоксоланов на примере 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана (**1e**) (рисунок 7) наблюдаем для диоксоланового цикла два мультиплетных сигнала при четвертом и пятом атомах углерода в области 3.85-4.06 м. д., соответствующие протонам $H_{(5a-b)}$ и $H_{(4a-b)}$, а также синглет при 5.84-5.87 м. д., относящийся к протону $H_{(2a)}$. Сигналы протонов фенильной группы, которая является заместителем при тройной связи у седьмого атома углерода, как правило, смещены в сторону слабого поля. В спектрах ЯМР 1H протоны этой группы представлены двумя мультиплетами при 7.23-7.28 м. д. и 7.41-7.44 м. д.

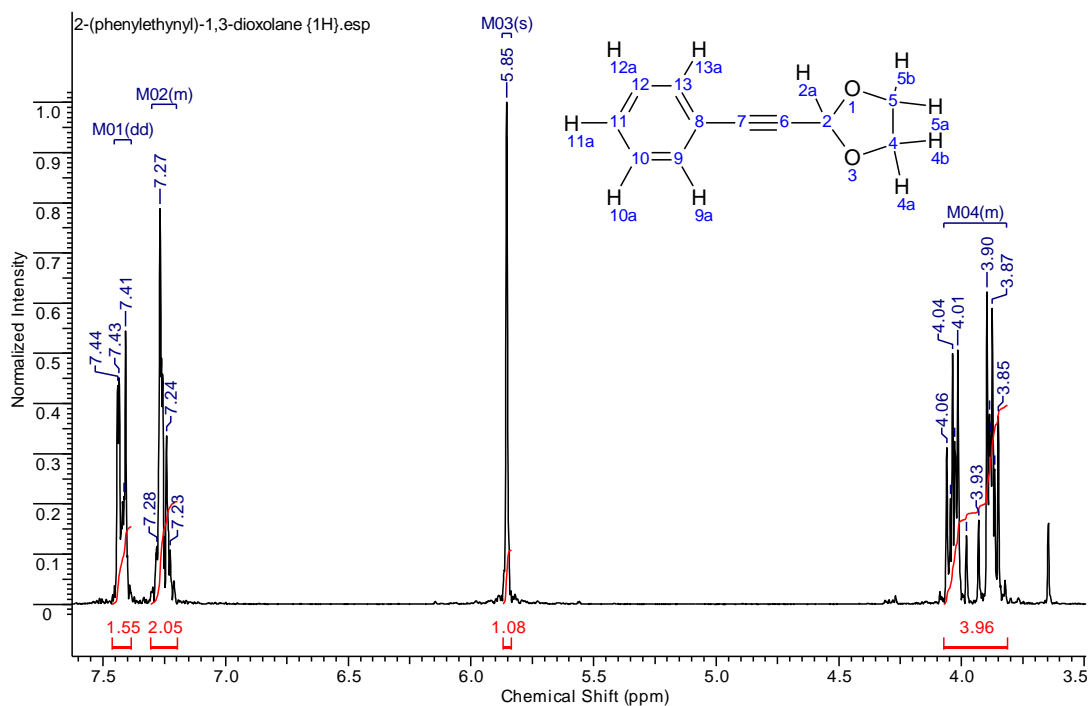


Рисунок 7 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

В спектрах ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы при 64.15 м. д. и 93.03 м. д., соответствующие атомам углерода диоксоланового цикла; сигналы в области 84.53-84.70 м. д., отнесенные к атомам углерода ацетиленовой группы и фенильной группы в области 121.30-131.48 м. д. (рисунок 8).

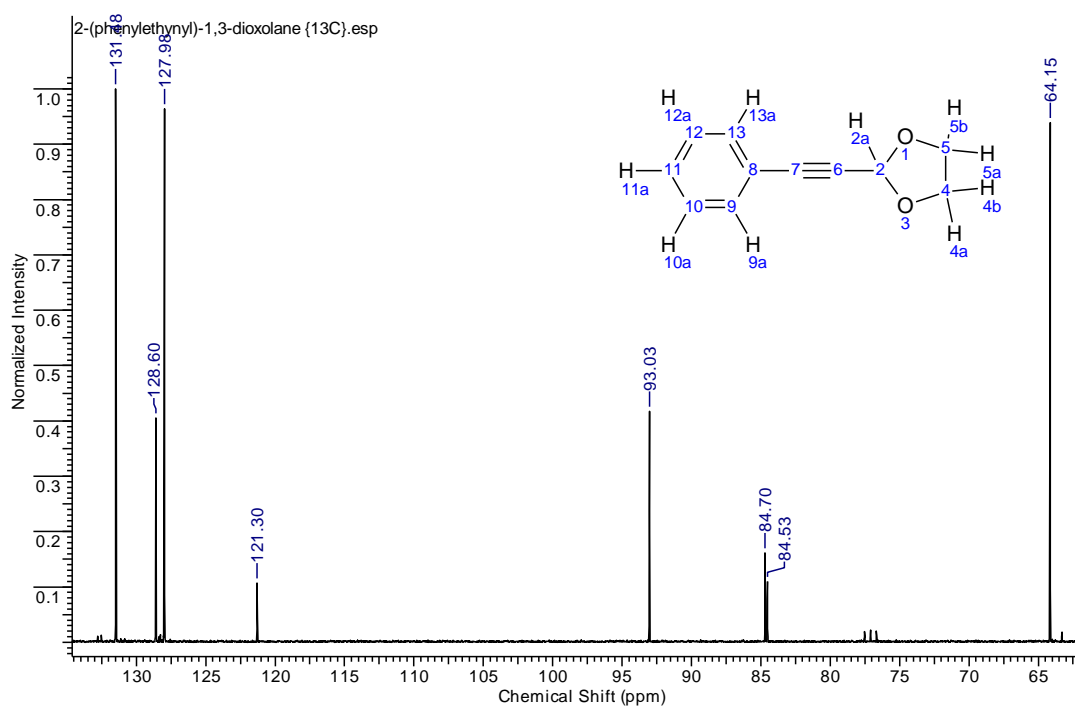


Рисунок 8 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

Для соединений **2e** и **3e**, содержащие помимо фенильного заместителя, сигналы протонов которого аналогичны сигналам соединению **1e**, метиловый и пропиловый в положении 4 диоксоланового цикла, в исследуемом растворе находились три структуры веществ. Это подтверждается тем, что на спектрах ЯМР ^1H наблюдается утроение некоторых сигналов. К примеру, в спектре ЯМР ^1H вещества **2e** характерны дублет дублетные сигналы при 3.47 м. д. и 4.16 м. д., соответствующие протонам $\text{H}_{(5\text{a-b})}$, при 3.64 м. д. – протонам $\text{H}_{(4\text{a})}$, а также мультиплеты при 3.97-4.08 м. д. для протонов $\text{H}_{(5\text{a-b})}$ и $\text{H}_{(4\text{a})}$, при 4.23-4.34 м. д. для $\text{H}_{(4\text{a})}$.

Таким образом, предполагаемые структуры веществ полностью совпадают с представленными ЯМР-спектрами.

На основании полученных данных, в результате проведения экспериментов в лаборатории, была предложена принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 9, и произведен расчет материального баланса реакторного узла.

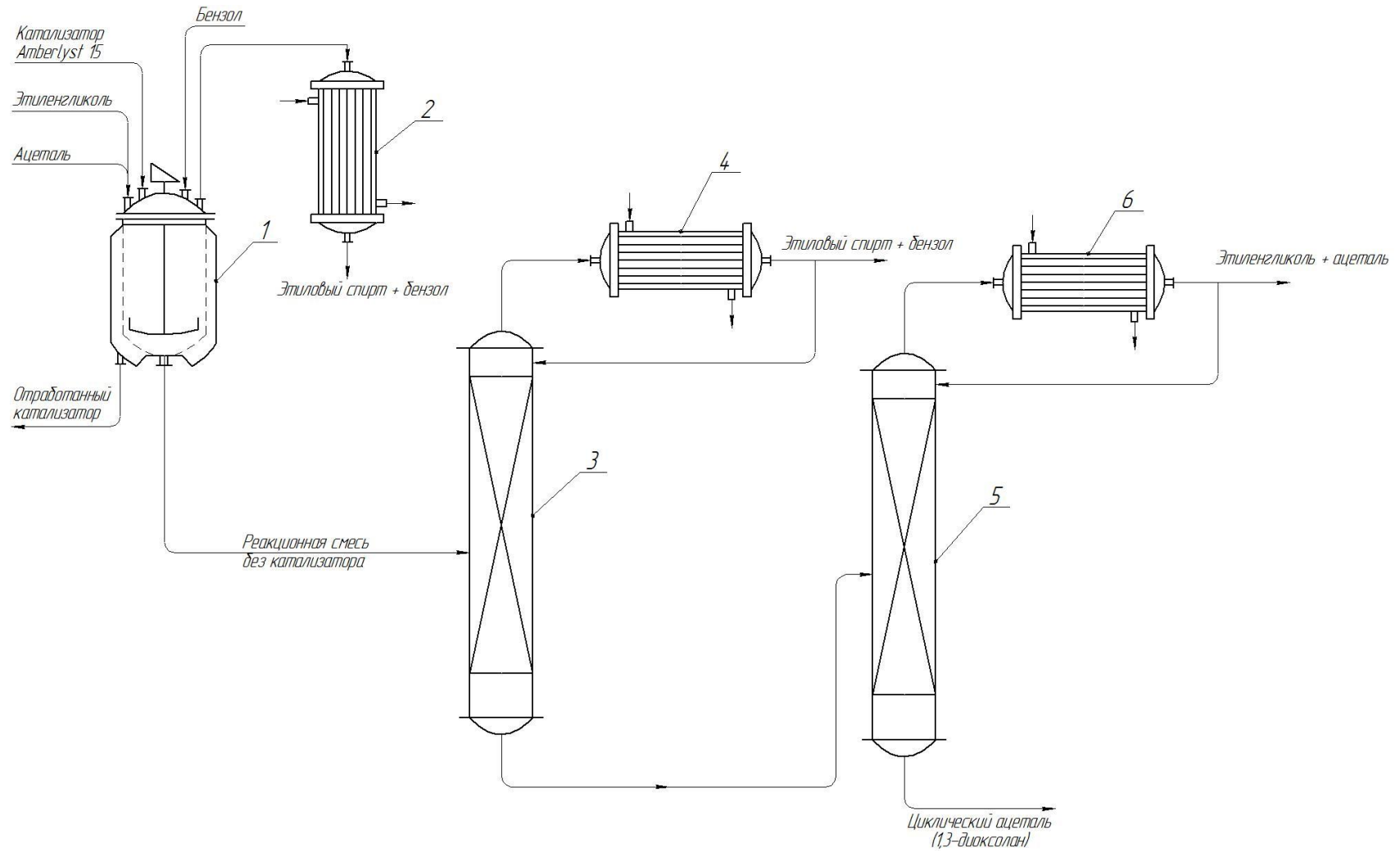


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема производства 1,3-диоксоланов:

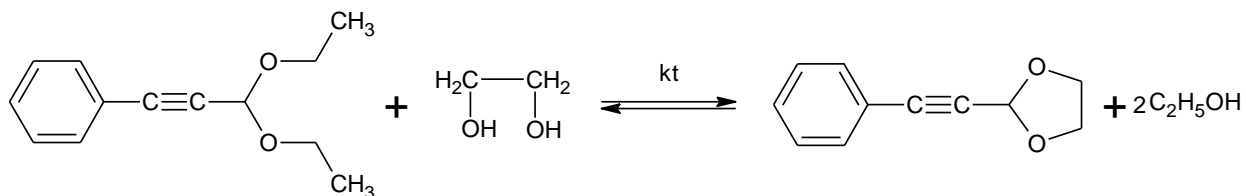
1 – реактор; 2, 4, 6 – конденсаторы; 3, 5 – ректификационные колонны

4. РАСЧЕТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Расчет материального баланса

Целевая реакция получения 1,3-диоксолана приведена на схеме 18.

Схема 18



Исходные данные для расчета материального баланса приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Исходные данные

Состав сырья, г	Ацеталь	2.00
	Этиленгликоль	0.73
	Бензол	17.52
	Amberlyst 15	0.05
Температура процесса, °С		90

1. Примем исходное количество компонентов за 100 %.
2. Определим содержание каждого исходного компонента в смеси:

$$\omega_{\text{ацеталь}} = \frac{2.00 \cdot 100}{20.30} = 9.85\% ;$$

$$\omega_{\text{гликоль}} = \frac{0.73 \cdot 100}{20.30} = 3.59\% ;$$

$$\omega_{\text{бензол}} = \frac{17.52 \cdot 100}{20.30} = 86.31\% ;$$

$$\omega_{\text{Amberlyst}} = \frac{0.05 \cdot 100}{20.30} = 0.25\% .$$

3. Зная выделившийся объем спирта (этанола) за время реакции, равное 120 мин, определим его массу, а затем количество молей:

Объем этанола $V_{\text{этанол}}$ равен 0.4991 мл.

Плотность этанола $\rho_{\text{этанол}} = 0.789 \text{ г/см}^3$.

Масса этанола $m_{\text{этанол}} = V_{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} = 0.4991 \cdot 0.789 = 0.39 \text{ г}$.

Количество молей этанола $n_{\text{этанол}} = \frac{m_{\text{этанол}}}{Mr} = \frac{0.39}{46.07} = 0.00855 \text{ моль}$.

4. Найдем количество молей циклического ацеталь, иначе говоря, его практический выход.

Отношение циклического ацеталь к этанолу равно 1 : 2, то есть $n_{\text{цикл. ацеталь}} : n_{\text{этанол}} = 1 : 2$. Следовательно, $n_{\text{цикл. ацеталь}} = \frac{n_{\text{этанол}}}{2} = \frac{0.00855}{2} = 0.00427 \text{ моль}$.

Массу циклического ацеталь определим по формуле:

$$m_{\text{цикл. ацеталь}} = n_{\text{цикл. ацеталь}} \cdot Mr, \text{ г} \quad (1)$$

$$m_{\text{цикл. ацеталь}} = 0.00427 \cdot 174.20 = 0.74 \text{ г}$$

5. Исходя из уравнения реакции, если бы исходный ацеталь прореагировал до конца, рассчитаем количество молей ацеталь, другими словами, его теоретический выход:

Отношение ацеталь к циклическому ацеталью равно 1 : 1, то есть $n_{\text{ацеталь}} : n_{\text{цикл. ацеталь}} = 1 : 1$. Следовательно, $n_{\text{ацеталь}} = 0.00979 \text{ моль}$.

Определим количество молей непрореагировавшего ацеталь и этиленгликоля:

$$n_{\text{непр. ацеталь}} = 0.00979 - 0.00427 = 0.00552 \text{ моль}$$

$$n_{\text{непр. гликоль}} = 0.01175 - 0.00427 = 0.00747 \text{ моль}$$

6. Определим выход циклического ацеталь по следующему уравнению:

$$W_{\text{циклич.ацеталь}} = \frac{n_{\text{практ.}}}{n_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$W_{\text{циклич.ацеталь}} = \frac{0.00427}{0.00979} \cdot 100\% = 43.64 \%$$

7. Определим суммарный объем и суммарную массу бензола, потребовавшиеся для проведения реакции:

$$\sum V_{\text{бензол}} = V_{\text{исх.}} + V_{\text{добавл.}} = 20 + 76 = 96 \text{ мл.}$$

$$\sum m_{\text{бензол}} = m_{\text{исх.}} + m_{\text{добавл.}} = 17.52 + 66.576 = 84.10 \text{ г.}$$

8. Определим общую массу расхода без учета бензола, поскольку он удаляется из реакционной смеси, вследствие этого, условие постоянства состава не выполняется (так как в отогнанном бензоле содержится этиловый спирт).

$$m_{\text{расход}} = 0.07 + 0.04 + 0.05 + 1.91 + 0.70 = 2.78 \text{ г.}$$

9. Определим содержание каждого компонента в статье расхода:

$$\omega_{\text{цикл.ацеталь}} = \frac{0.74 \cdot 100}{2.78} = 26.79\% ;$$

$$\omega_{\text{гликоль}} = \frac{0.39 \cdot 100}{2.78} = 14.17\% ;$$

$$\omega_{\text{Amberlyst}} = \frac{0.05 \cdot 100}{2.78} = 1.80\% ;$$

$$\omega_{\text{непр.ацеталь}} = \frac{1.13 \cdot 100}{2.78} = 40.55\% ;$$

$$\omega_{\text{непр.гликоль}} = \frac{0.46 \cdot 100}{2.78} = 16.69\% .$$

10. Те же действия проделаем и для статьи прихода без учета бензола:

$$m_{\text{приход}} = 2.00 + 0.73 + 0.05 = 2.78 \text{ г.}$$

$$\omega_{\text{ацеталь}} = \frac{2.00 \cdot 100}{2.78} = 71.96\% ;$$

$$\omega_{\text{гликоль}} = \frac{0.73 \cdot 100}{2.78} = 26.24\% ;$$

$$\omega_{\text{Amberlyst}} = \frac{0.05 \cdot 100}{2.78} = 1.80\% ;$$

Все получившиеся результаты свели в таблицу 7.

Таблица 7 – Материальный баланс

Приход					Расход				
Вещество	м, г	п, моль	ω, %	Mr, г/моль	Вещество	м, г	п, моль	ω, %	Mr, г/моль
Ацеталь	2.00	0.00979	71.96	204.26	Циклич. ацеталь	0.07	0.00427	26.79	174.20
Этиленгликоль	0.73	0.01175	26.24	62.07	Этанол	0.39	0.00855	14.17	46.07
Amberlyst 15	0.05	–	1.80	–	Amberlyst 15	0.05	–	1.80	–
					Непрор. ацеталь	1.13	0.00552	40.55	204.26
					Непрор. этиленгликоль	0.46	0.00747	16.69	62.07
Итого:	2.78		100.00		Итого:	2.78		100.00	

11. При внедрении способа получения 1,3-диоксоланов в промышленное производство, главным образом, в фармацевтическую отрасль, произведем расчет на 1 кг готовой продукции. Причем примем условие, что для технологической схемы берется относительное двукратное увеличение массы катализатора (5 %), приводящее к двукратному росту выхода продукта.

Зная содержание каждого компонента в реакционной смеси в статье расхода с учетом принятых выше условий, найдем их соответствующие массы по пропорции:

$$m_{\text{этанол}} = \frac{13.92 \cdot 1000}{26.31} = 528.93 \text{ г};$$

$$m_{\text{Amberlyst}} = \frac{3.53 \cdot 1000}{26.31} = 134.33 \text{ г};$$

$$m_{\text{непр.ацеталь}} = \frac{39.84 \cdot 1000}{26.31} = 1514.03 \text{ г};$$

$$m_{\text{непр.гликоль}} = \frac{16.40 \cdot 1000}{26.31} = 623.22 \text{ г}.$$

Общая масса статьи расхода равняется:

$$m_{\text{расход}} = 1000.00 + 528.93 + 134.33 + 1514.03 + 623.22 = 3800.51 \text{ г}.$$

12. Приравняв общие массы статей прихода и расхода, вычислим массы каждого исходного компонента:

$$m_{\text{ацеталь}} = \frac{70.69 \cdot 3800.51}{100} = 2686.63 \text{ г};$$

$$m_{\text{гликоль}} = \frac{25.77 \cdot 3800.51}{100} = 979.55 \text{ г};$$

$$m_{\text{Amberlyst}} = \frac{3.53 \cdot 3800.51}{100} = 134.33 \text{ г}.$$

Результаты занесли в таблицу 8.

Таблица 8 – Материальный баланс в расчете на 1 кг циклического ацеталья

Приход		Расход	
Вещество	m, г	Вещество	m, г
Ацеталь	2686.63	Циклич. ацеталь	1000.00
Этиленгликоль	979.55	Этанол	528.93
Amberlyst 15	134.33	Amberlyst 15	134.33
		Непрор. ацеталь	1514.03
		Непрор. этиленгликоль	623.22
Итого:	3800.51	Итого:	3800.51

13. Рассчитаем необходимое суммарное количество бензола для производства 1,3-диоксолана.

По пропорции определим исходное количество бензола:

$$m_{\text{исх.бензол}} = \frac{3800.51 \cdot 86.10}{100 - 86.10} = 23534.92 \text{ г}.$$

Теперь вычислим количество бензола, которое потребуется добавить по ходу проведения реакции:

$$m_{\text{добавл.бензол}} = \frac{66.576}{17.52} \cdot 23534.92 = 89432.70 \text{ г.}$$

Суммарная масса бензола, необходимая для производства 1,3-диоксолана, равняется:

$$\sum m_{\text{бензол}} = m_{\text{исх.}} + m_{\text{добавл.}} = 23534.92 + 89432.70 = 112967.62 \text{ г.}$$

4.2 Расчет идеального реактора периодического действия

Для расчета реактора была выбрана следующая методика [83]:

Таблица 9 – Исходные данные для расчета РПД

Производительность аппарата по загрузке, G , кг/ч	27.34
Коэффициент заполнения, φ	0.6
Время загрузки аппарата, τ_1 , ч	2.5
Время подготовки исходных веществ к реакции, τ_2 , ч	1.5
Время проведения химического процесса, τ_3 , ч	1.0
Время подготовки к выгрузке продукта, τ_4 , ч	1.5
Время выгрузки готового продукта, τ_5 , ч	2.0
Время подготовки реактора к очередному циклу, τ_6 , ч	3.5
Плотность реакционной массы, ρ , кг/м ³	992.33

1. Время цикла работы аппарата определим по формуле:

$$\tau_n = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6, \text{ ч} \quad (3)$$

$$\tau_n = 2.5 + 1.5 + 1.0 + 1.5 + 2.0 + 3.5 = 12 \text{ ч}$$

2. Общий объем реактора периодического действия вычислим по следующему уравнению:

$$V_\tau = \frac{G \cdot \tau_n}{24 \cdot \rho \cdot \varphi}, \text{ м}^3 \quad (4)$$

$$V_{\tau} = \frac{27.34 \cdot 12}{24 \cdot 992.33 \cdot 0.6} = 0.025 \text{ м}^3$$

3. По ГОСТ 24000-97 объем аппарата принимаем равный 0.025 м^3 .

На основании выбранного по ГОСТ 24000-97 объема, укажем основные параметры, размеры и тип аппарата: тип 2 – вертикальный с эллипсоидным днищем и крышкой на рабочее давление 0.6 МПа; внутренний диаметр аппарата $D - 1000 \text{ мм}$, высота аппарата $H - 1400 \text{ мм}$. Другие основные типовые элементы аппарата были выбраны в соответствии с пособием [84]. Чертеж общего вида аппарата представлен в Приложении В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате экспериментов была выявлена следующая каталитическая активность гетерогенных катализаторов в реакции синтеза 1,3-диоксоланов: Amberlyst 15 > Tulsion T-62 в H⁺-форме > КУ-23.
2. Методами ЯМР и масс-спектрометрии была установлена структура получаемого продукта.
3. Предложена принципиальная технологическая схема для малотоннажного производства 1,3-диоксоланов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. В 8 т.: т. 5: М.: изд. Иностранной литературы, 1961. – с. 7-41.
2. Trielat, Cambier. // Bull. soc. chim. France. – 1894. – Vol. 11. – p.759.
3. Способ получения диоксолана. Патент НРБ на изобретение № 12757, МПК: C07D 317/12, опубл. 20.01.72.
4. Bardat A., Sanodry D., Duma V. The synthesis and purification of 1,3-dioxolane // Rev. Chim. (Bucharest). – 1968. – V. 19, № 2, – pp.78-81.
5. Production of 1,3-dioxolane. Патент Франции на изобретение № 1549063 (A), МПК: C07D 317/14, опубл. 06.12.1968.
6. D. Marton, P. Slaviero, and G. Taglianini. Synthesis of cyclic acetals from aldehydes and diols mediated by butyltin trichloride. // Gazz. Chim. Ital. – 1989. Vol. 119, № 6. – pp. 359-361.
7. M. Koreeda and L. Brown. Chirality Transfer in Stereoselective Synthesis. A Highly Stereoselective Synthesis of Optically Active Vitamin E Side Chains// J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 48, № 12. – pp. 2122-2124.
8. Способ получения 2,2-диметил-1,3-диоксацикланов. Патент СССР на изобретение № 925958, МПК: C07D 317/12, C07D 319/06, опубл. 07.05.1982.
9. Вольева В. Б., Белостоцкая И. С., Усачев С. В. и др. Новые подходы к синтезу 1,3-диоксоланов. // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48, вып. 5. – 640 с.
10. Мусавилов Р. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. и др. // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 52. – 1394 с.
11. Cyclic acetals of unsaturated aldehydes. Патент США на изобретение № 2383622, МПК: C07D 319/06, опубл. 17.05.1943.
12. Production of cyclic acetals by reactive distillation. Патент США на изобретение № 2012/0330034, МПК: C07D 319/06 (2006.01), C07D 307/06 (2006.01), опубл. 27.12.2012.

13. R. A. Daignault and E. L. Eliel. 2-Cyclohexyloxyethanol [Ethanol, 2-(cyclohexyloxy)-]. // *Collect. Org. Synth.* – 1973. – Vol. V. – pp. 303-306.
14. J. J. Brown, R. H. Lenhard, and S. Bernstein. Steroidal Cyclic Ketals. XXV. The Preparation of Steroidal Δ^4 -3-Ethyleneketals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86, № 11. – pp. 2183-2187.
15. S. L. Warriner and other. Compounds with Two Carbon-Heteroatom bonds. // *Science of Synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformations.* – 2007. – V. 29. – pp. 408-479.
16. Improvements in or relating to the preparation of heterocyclic compounds. Патент США на изобретение № 739022, МПК: C07D 317/14, опубл. 26.10.1955.
17. Verley. Sur la formation des acétals du glycol. // *Bull. soc. chim. France.* – 1899. – Vol. 21. № 3. – p. 275.
18. Clarke. CXCI. – The relation between residual affinity and chemical constitution. Part III. Some heterocyclic compounds. // *J. Chem. Soc.* – 1912. – Vol. 101. – pp. 1788-1809.
19. A. V. Tugarova, A. N. Kazakova, A. A. Kamnev, and S. S. Zlotskii. Synthesis and Bactericidal Activity of Substituted Cyclic Acetals. // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2014. – Vol. 84, № 10. – pp. 1930-1933.
20. Photosensitive and degradable polyoxymethylene polymers and their application in imaging. Патент США на изобретение № 3991033, МПК: C07D 317/16, C08G 2/30, опубл. 09.11.1976.
21. Способ получения 4-метил-1,3-диоксолана. Патент РФ на изобретение № 2129122, МПК: C07D 317/12, опубл. 20.04.1999.
22. Dihydric alcohols continuously acetalated. Патент Германии на изобретение № 1914209, МПК: C07D 317/12, C07D 319/06, C07D 321/06, опубл. 08.10.1970.
23. Production Of Cyclic Acetals Or Ketals Using Liquid-Phase Acid Catalysts. Патент США на изобретение № 8969598 (B2), МПК: C07D 317/12, опубл. 03.03.2015.

24. E. A. Dikumar, V. I. Potkin, T. D. Zvereva, N. A. Zhukovskaya and other. Synthesis of 1,3-Dioxolanes from Substituted Benzaldehydes of the Vanillin Series. // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82, № 9. – pp. 1537-1539.

25. A. Kh. Kerimov. Chemistry of Dioxacycloalkanes: VII. Synthesis and Properties of Substituted 1,3-Dioxolanes Derived from Carbocyclic Aldehydes. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2001. – Vol. 37, № 1. – pp. 136-140.

26. A. Kh. Kerimov. Chemistry of Dioxacyclanes: VII. Synthesis of 1,3-Dioxolane Derivatives from 3-(2-Propenyloxy)propane-1,2-diol and Their Properties. // Russian Journal of General Chemistry. – 2001. – Vol. 71, № 4. – pp. 542-545.

27. Production of Pure Anhydrous Dioxolane-(1,3). Патент США на изобретение № 1133388, МПК: C07D 317/02, опубли. 13.11.1968.

28. Meslard J. C., Subira F., Vairon J. P., Guy A., Garreau R. Synthèse d'acétals cycliques dans des conditions douces – Applications à l'acétalisation du chloramphénicol. // Bulletin de la Société chimique de France. – 1985. – № 1. – pp. 84-89.

29. Verfahren Zur Herstellung Von Acetalen. Патент Германии на изобретение № 2524040, МПК: C07D 317/22, C07D 319/06, опубли. 19.02.1976.

30. Chen Cheng, Hui Chen, Xia Li, Jianli Hu and Baochen Liang. The Nature of Acid-Catalyzed Acetalization Reaction of 1,2-Propylene Glycol and Acetaldehyde. // Korean Chem. Eng. Res. – 2015. – Vol. 53, № 4. – pp. 463-467.

31. Д. Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, Р. Р. Даминев, И. Х. Бикбулатов. Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах. // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII, № 4. – с. 136-141.

32. Moghaddam F. M., Sharifi A. Microwave Promoted Acetalization of Aldehydes and Ketones. // Synth. Commun. – 1995. – V. 25, № 16. – pp. 2457-2461.

33. Strauss C. R., Triantor R. W. Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. // Austral. J. Chem. – 1995. – V. 48, № 10. – p. 1665-1692.

34. A. Clerici and other. Mild acetalisation of mono and dicarbonyl compounds catalysed by titanium tetrachloride. Facile synthesis of β -keto enol ethers. // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57, № 1. – pp. 217-225.

35. J.-Y. Qi, J.-X. Ji, C.-H. Yueng, H.-L. Kwong, and A. S. C. Chan. A convenient and highly efficient method for the protection of aldehydes using very low loading hydrous ruthenium(III) trichloride as catalyst. // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – pp. 7719-7721.

36. Tokuji Takeda, Satoshi Yasuhara and Shoji Watanabe. Synthesis of 1,3-Dioxolanes Catalyzed by Aluminum Chloride. // *Osaka Municipal Technical Research Institute*. – 1981. – № 3. – pp. 466-468.

37. Velusamy S.; Punniyamurthy T. Cobalt(II)-catalysed Chemoselective Synthesis of Acetals from Aldehydes. // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 44, № 25. – pp. 4917-4920.

38. Ran Ruicheng and FU Diankui. Polymer-Supported Lewis Acid Catalysts. VI Polystyrene-Bonded Stannic Chloride Catalyst. // *Chinese Journal of Polymer Science*. 1991. – Vol. 9, № 1. – pp. 79-85.

39. Bogdan Burczyk. Acetals and ethers. I. Sulfur Dioxide as a Catalyst in Acetal Synthesis from Aliphatic Aldehydes or Ketones and Alcohols. // *Journal f. prakt. Chemie*. – 1980. – Vol. 322, № 1. – pp. 173-176.

40. W. A. R. van Heeswijk, J. B. Goedhart, J. F. G. Vliegthart. Acid-catalysed hydrolysis of 1,2-*O*-alkylidene- α -D-glucofuranoses. // *Carbohydr. Res.* – 1977. – Vol. 58, № 2. – pp. 337-344.

41. Y. Sawada, T. Yanai, H. Nakagawa and other. Synthesis and insecticidal activity of benzoheterocyclic analogues of N'-benzoyl-N-(tert-butyl)benzohydrazide: Part 1. Design of benzoheterocyclic analogues. // *Pestic. Manage. Sci.* – 2003. – Vol. 59, № 1. – pp. 25-35.

42. D. Seebach, R. Naef, G. Calderari. α -Alkylation of α -heterosubstituted carboxylic acids without racemization: EPC-syntheses of tertiary alcohols and thiols. // *Tetrahedron*. – 1984. – Vol. 40, № 8. – pp. 1313-1324.

43. Backer. Quelques Acétals Cycliques du 2, 3-Butanediol. // Rec. trav. chim. – 1936. – Vol. 55, № 2. – pp. 1036-1039.

44. Neish, Macdonald. Production and Properties of 2,3-Butanediol. XIX. Cyclic Acetals and Ketals Derived from levo-2,3-Butanediol. // Can. J. Research. – 1947. – Vol. 25B. – pp. 70-79.

45. J. Böseken, F. Tellegen. Les Acétales Cycliques de Quelques Combinaisons Mono- et Dicarbonylées. // Rec. Trav. Chim. – 1938. – Vol. 57, № 2. – pp. 133-143.

46. L. Smith, J. Lindberg. Aceton-Kondensation mit Phosphorpentoxyd. // Ber. – 1931. – Vol. 64, № 3. – pp. 505-516.

47. Salmi. Untersuchungen über ätherartige Verbindungen. // Ber. – 1938. – Vol. 71. – pp. 1803-1808.

48. M. T. Bogert, R. O. Roblin Jr. The Formation of Cyclic Acetals from Aldehydes or Ketones and Alkylene Oxides. // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55, № 9. – pp. 3741-3745.

49. P. Krasik, M. Bohemier-Bernard, Q. Yu. Cu(OTf)₂-Catalyzed Selective Opening of Aryl and Vinyl Epoxides with Carbonyl Compounds to Give 1,3-Dioxolanes. // Synlett. – 2005. – № 5. – pp. 854-856.

50. V. I. Tyvorskii, D. A. Astashko, O. G. Kulinkovich. A convenient route to 1-(2-oxiranyl)-1,4-diketones and their application to the synthesis of *endo*-brevicommin, *endo*-isobrevicommin, frontalin and related compounds via alkylated 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-ones. // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, № 7. – pp. 1473-1479.

51. R. K. Boeckman Jr., M. d. R. Rico Ferreira, L. H. Mitchell, P. Shao. An Enantioselective Total Synthesis of (+)- and (-)-Saudin. Determination of the Absolute Configuration. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, № 2. – pp. 190-191.

52. H. H. Wasserman, S. Wolff, T. Oku. Application of the carbonyl epoxide rearrangement to the formation of dioxabicycloalkanes and alkenes. Synthesis of

the mus musculus pheromone. // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. 27, № 40. – pp. 4909-4912.

53. J. R. Vyvyan, J. A. Meyer, K. D. Meyer. Conversion of Epoxides to 1,3-Dioxolanes Catalyzed by Tin(II) Chloride. // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68, № 23. – pp. 9144-9147.

54. R. Näf, A. Velluz, R. Decorzant, F. Näf. Structure and synthesis of two novel ionone-type compounds identified in quince brandy (*Cydonia oblonga* Mil.). // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – Vol. 32, № 6. – pp. 753-756.

55. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt. The Role of Mercury Salts in the Catalytic Transformation of Acetylene into Acetaldehyde, and a New Commercial Process for the Manufacture of Paraldehyde. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1921. – Vol. 43, № 9. – pp. 2071-2081.

56. J. A. Nieuwland, J. S. Reichrt, J. H. Bailey. The Catalytic Synthesis of the Acetals and Their Halogenation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1923. – Vol. 45, № 6. – pp. 1552-1557.

57. H. S. Hill, H. Hibbert. Studies on Reactions Relating to Carbohydrates and Polysaccharides. V. The Use of Acetylene for the Synthesis of Cyclic Acetals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1923. – Vol. 45, № 12. – pp. 3108-3116.

58. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. L. Foohey. A New Method of Preparing Acetals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – Vol. 52, № 3. – pp. 1018-1024.

59. G. F. Hennion, D. B. Killian, Thomas H. Vaughn, J. A. Nieuwland. Condensation of Alkyl Acetylenes with Oxy Compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934. – Vol. 56, № 5. – pp. 1030-1032.

60. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland. The Preparation of Some Ketals of Alkylacetylenes with Methanol. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934. – Vol. 56, № 6. – pp. 1384-1385.

61. G. F. Hennion, J. A. Nieuwland. The Addition of Some Organic Acids to Alkyl Acetylenes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934. – Vol. 56, № 8. – pp. 1802-1803.

62. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland. The Synthesis of Some Dioxole Derivatives from Alkylacetylenes. // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – Vol. 58, № 9. – pp. 1658-1659.

63. E. A. Bried, G. F. Hennion. Some Reactions of Dialkylacetylenes. // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60, № 8. – pp. 1717-1719.

64. H. S. Hill, L. M. Pidgeon. The Mechanism of the Acetal Reaction. The Explosive Rearrangement of Hydroxy-Ethyl Vinyl Ether into Ethylidene Glycol. // J. Am. Chem. Soc. – 1928. – Vol. 50, № 10. – pp. 2718-2725.

65. Ugo Azzena, Massimo Carraro, Ashenafi Damtew Mamuye, Irene Murgia and other. Cyclopentyl Methyl Ether–NH₄X: a Solvent/Catalyst System for Low Impact Acetalization Reactions. // Green Chem. – 2015. – № 6. – pp. 3281-3284.

66. Catalyst for synthesis of vesicular phenoxy resins. Патент США на изобретение № 4939112 (A), МПК: C08G 59/50, C08G 59/62, C08G 59/68, опубл. 03.07.1990.

67. Compositions comprising a polymer of acrylamide and an ether. Патент США на изобретение № 2706186 (A), МПК: C08K 5/1575, C08K 5/35, опубл. 12.04.1955.

68. Polyester/vinyl dioxolane based coating compositions. Патент Европы на изобретение № 1027376 (A4), МПК: C09D 167/07, C09D 4/00, опубл. 24.03.2004.

69. Photoresist compositions comprising acetals and ketals as solvents. Патент США на изобретение № 2003/194636 (A1), МПК: G03F 7/0048, G03F 7/0233, опубл. 16.10.2003.

70. Nicholas P. Cheremisinoff. Industrial Solvents Handbook. 2nd ed. New York, Basel, 2003. – p. 42.

71. M. Basko, P. Kubisa, and Stanislaw Penczek. Cationic Copolymerization of Methyl Glyoxylate with Cyclic Acetals. // ACS Symposium Series. – 1997. – Vol. 665. – pp. 41-49.

72. 1,3-dioxolane polymers. Патент США на изобретение № 2473994, МПК: C08G 2/06, C08G 2/10, C08G 4/00, опубл. 21.06.1949.

73. Preparation of copolymers of dioxolanes and maleic anhydride. Патент США на изобретение № 5077365, МПК: C08F 222/06, C08F 224/00, опубл. 31.12.1991.

74. Manufacture of cellulose esters. Патент США на изобретение № 2331964, МПК: C08B 3/00, опубл. 19.10.1943.

75. Pesticidally active salts and compositions containing them and processes for their manufacture and use. Патент Европы на изобретение № 0009348 (A2), МПК: A01N 57/18, A01N 57/26, C07F 9/301, опубл. 02.04.1980.

76. Martina Schmeichel, Hartmut Redlich. The Grignard Reagent from 2-Bromomethyl-1,3-dioxolane, a Novel and Efficient d^2 -Reagent: Synthesis of Branched Chain Carbohydrate Derivatives. // Synthesis. – 1998. – Vol. 1998, № 8. – pp. 1002-1006.

77. Process for preparing semipermeable membranes. Патент США на изобретение № 3804932, МПК: B01D 67/0011, B01D 71/16, C08J 9/28, опубл. 16.04.1974.

78. L. A. Rishina, N. M. Galashina, S. Ch. Gagieva and other. Homo- and Copolymerization of Propylene and Ethylene in the Presence of Titanium Dichloride Complexes with Dioxolane Dicarboxylate and Bis(difurylmethanephenoxyimine) Ligands. // Polymer Science Series A. – 2008. – Vol. 50, № 2. – pp. 110-118.

79. Литиевая вторичная батарея с электролитом, содержащим соединения аммония. Патент РФ на изобретение 2335044, МПК: H01M 10/40 (2006.01), H01M 6/16 (2006.01), опубл. 27.09.2008.

80. Jennifer L. Schaefer, Yingying Lu, Surya S. Moganty and other. Electrolytes for high-energy lithium batteries. // Applied Nanoscience. – 2012. – Vol. 2, № 2. – pp. 91-109.

81. Октаноповышающая добавка к бензину. Патент РФ на изобретение № 2365617, МПК: C10L 1/02 (2006.01), C10L 1/18 (2006.01), C10L 10/10 (2006.01), опубл. 27.08.2009.

82. М. Н. Овсянникова, В. Б. Вольева, И. С. Белостоцкая, Н. Л. Комиссарова и др. Антибактериальная активность замещенных 1,3-диоксоланов. // Хим-фарм. журн. – 2013. – Т. 47, № 3. – с. 18-21.

83. Основные методы расчета промышленных реакторов: учебное пособие / Г. Н. Иванов, В. М. Сутягин. – Томск: Изд-во ТПИ, 1986. – 89 с.

84. А. Н. Луцко. Прикладная механика: учебное пособие / А. Н. Луцко, М. Д. Телепнев, Н. А. Марцулевич [и др]; под общ. ред. Н. А. Марцулевича – Изд. 5-е, исп. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2013. – 273 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

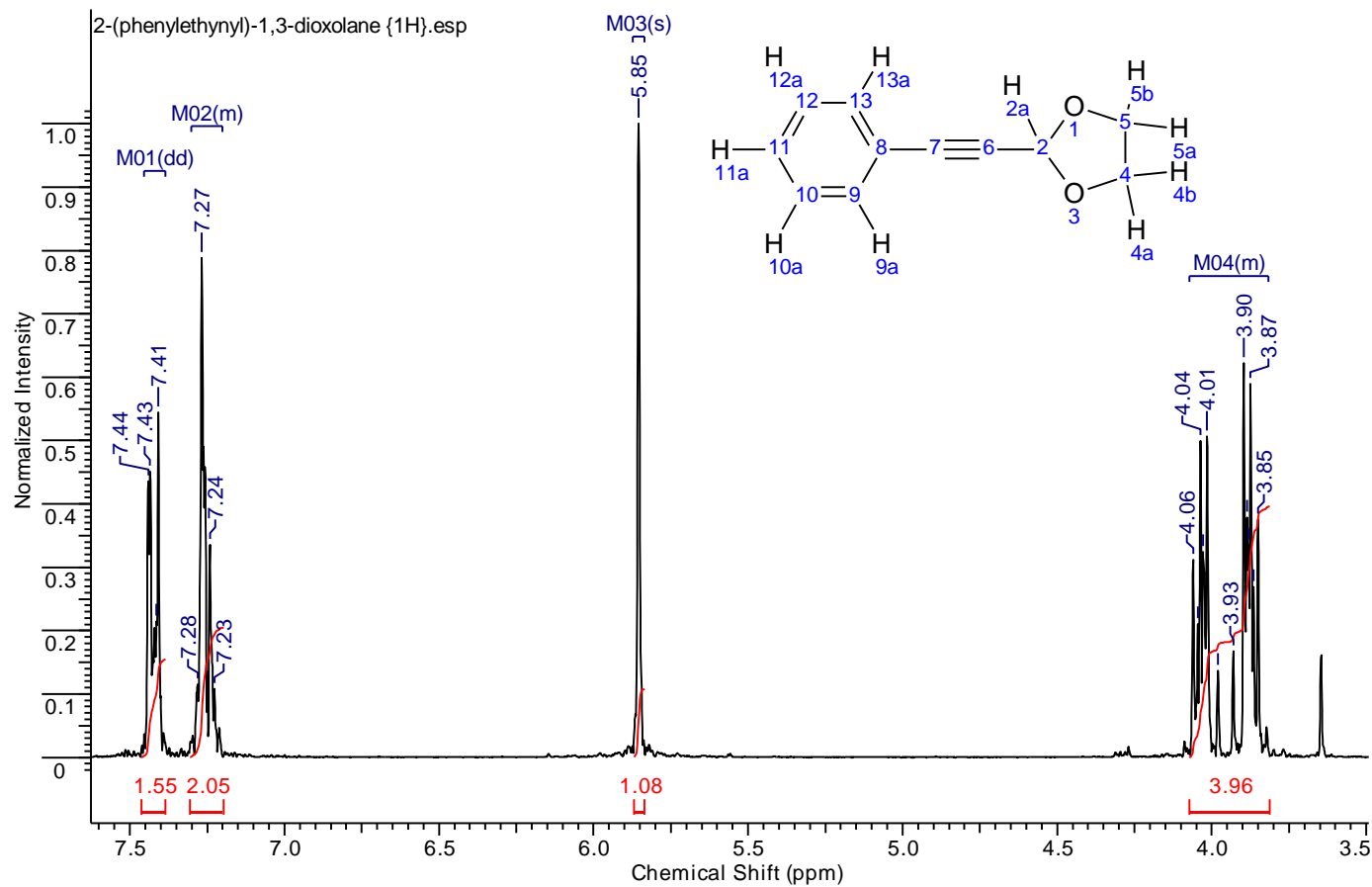


Рисунок А.1 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

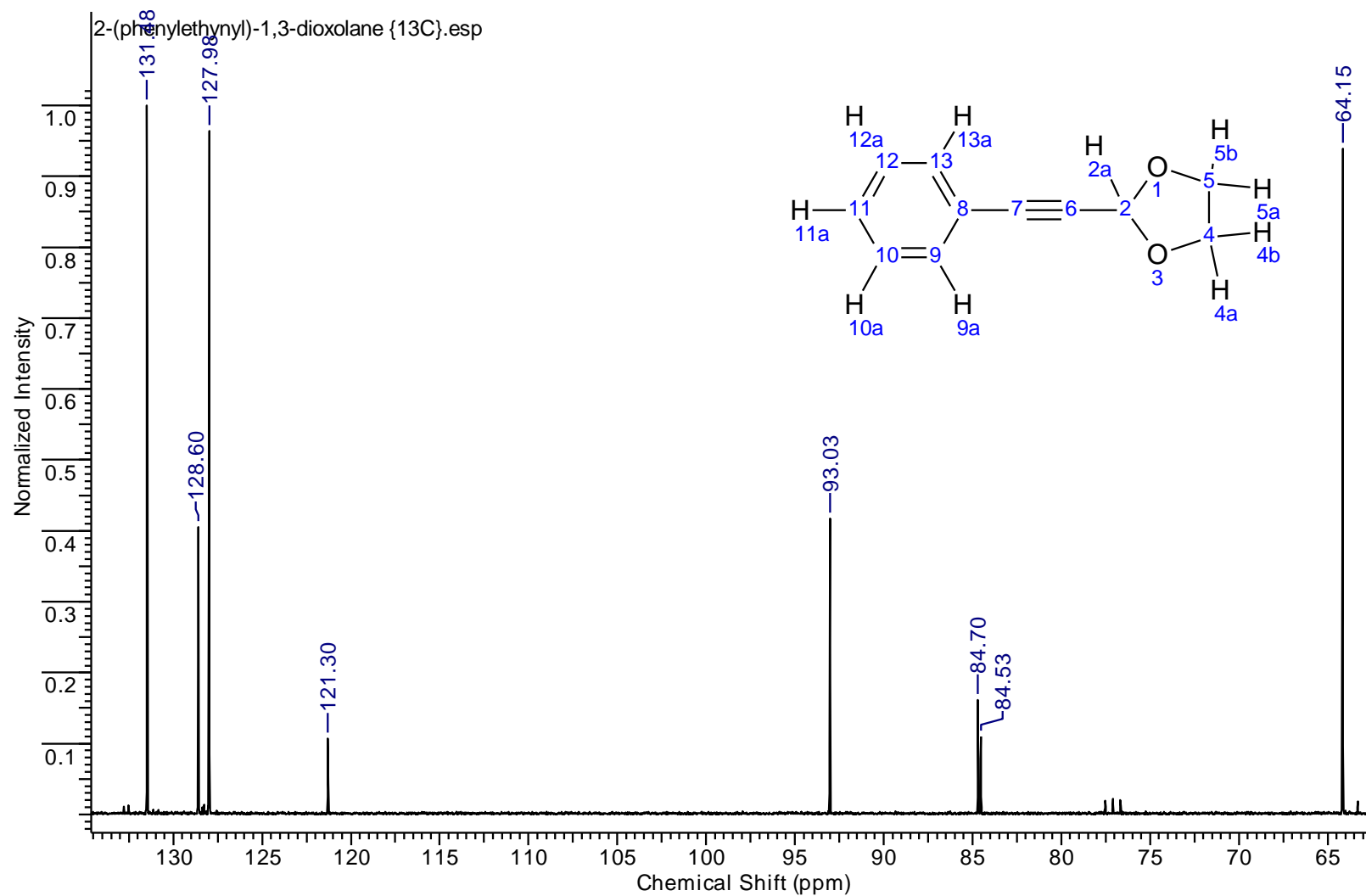


Рисунок А.2 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

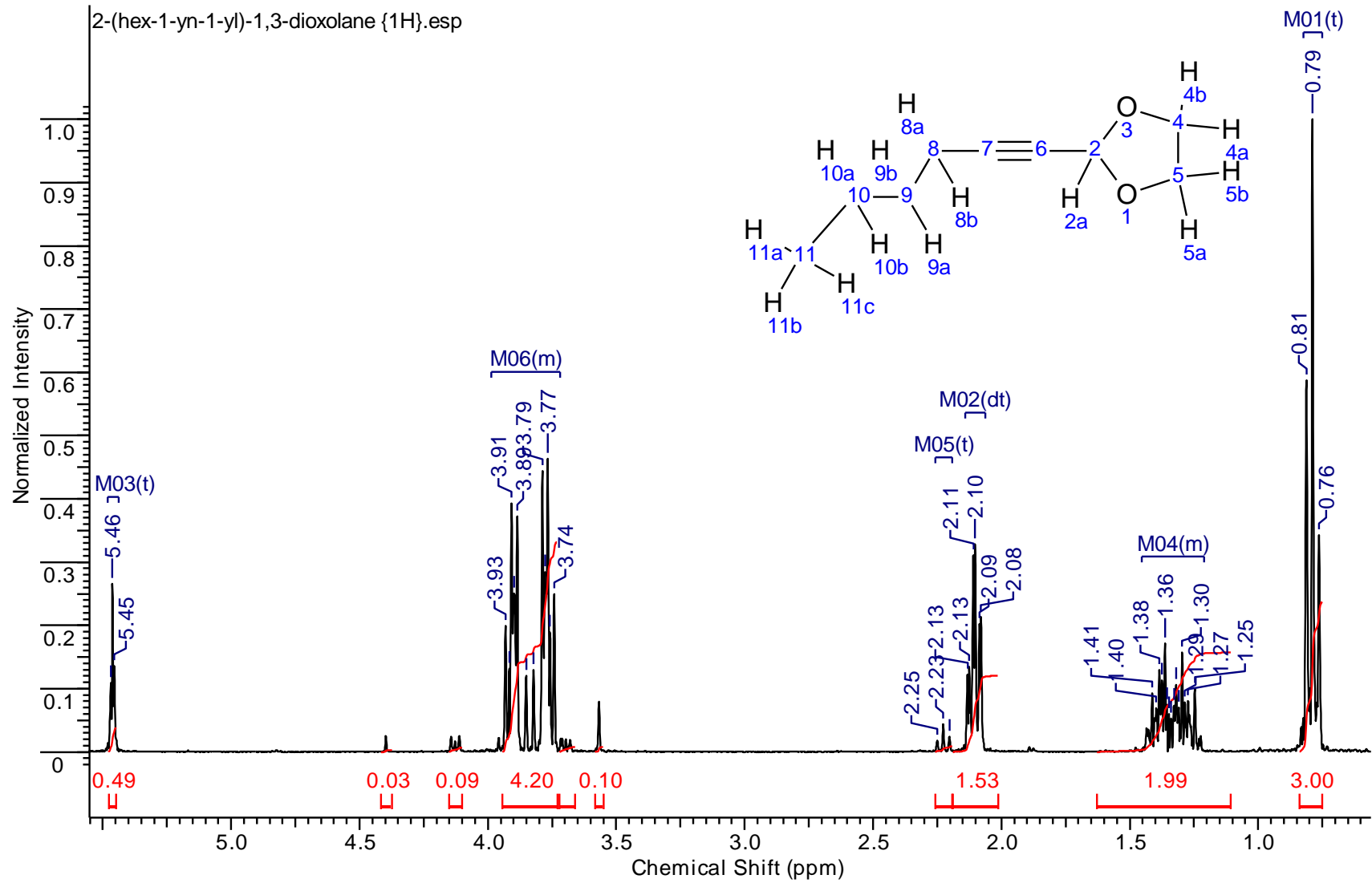


Рисунок А.3 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-1,3-диоксолана

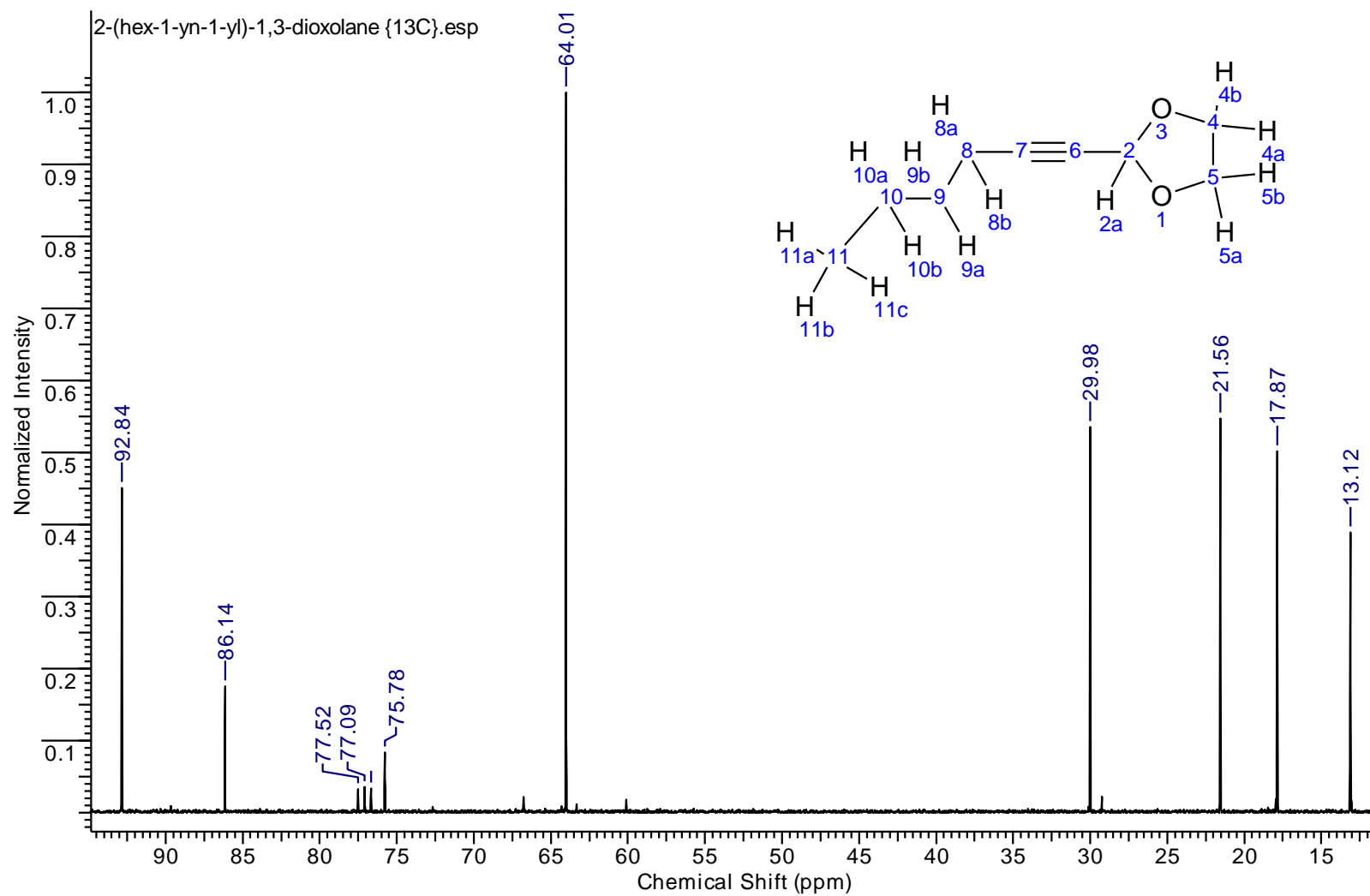


Рисунок А.4 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-1,3-диоксолана

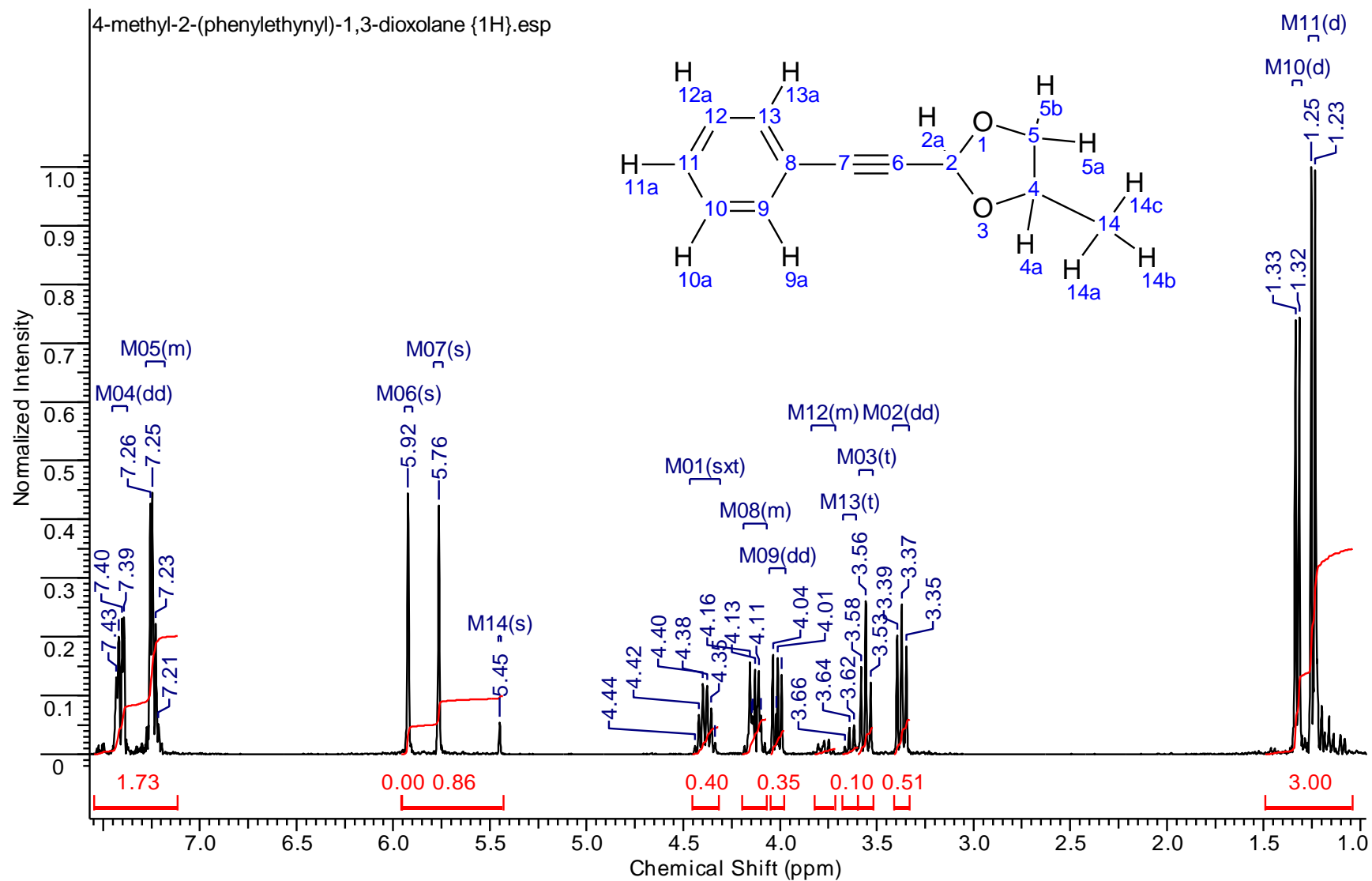


Рисунок А.5 – Спектр ЯМР ^1H соединения 4-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

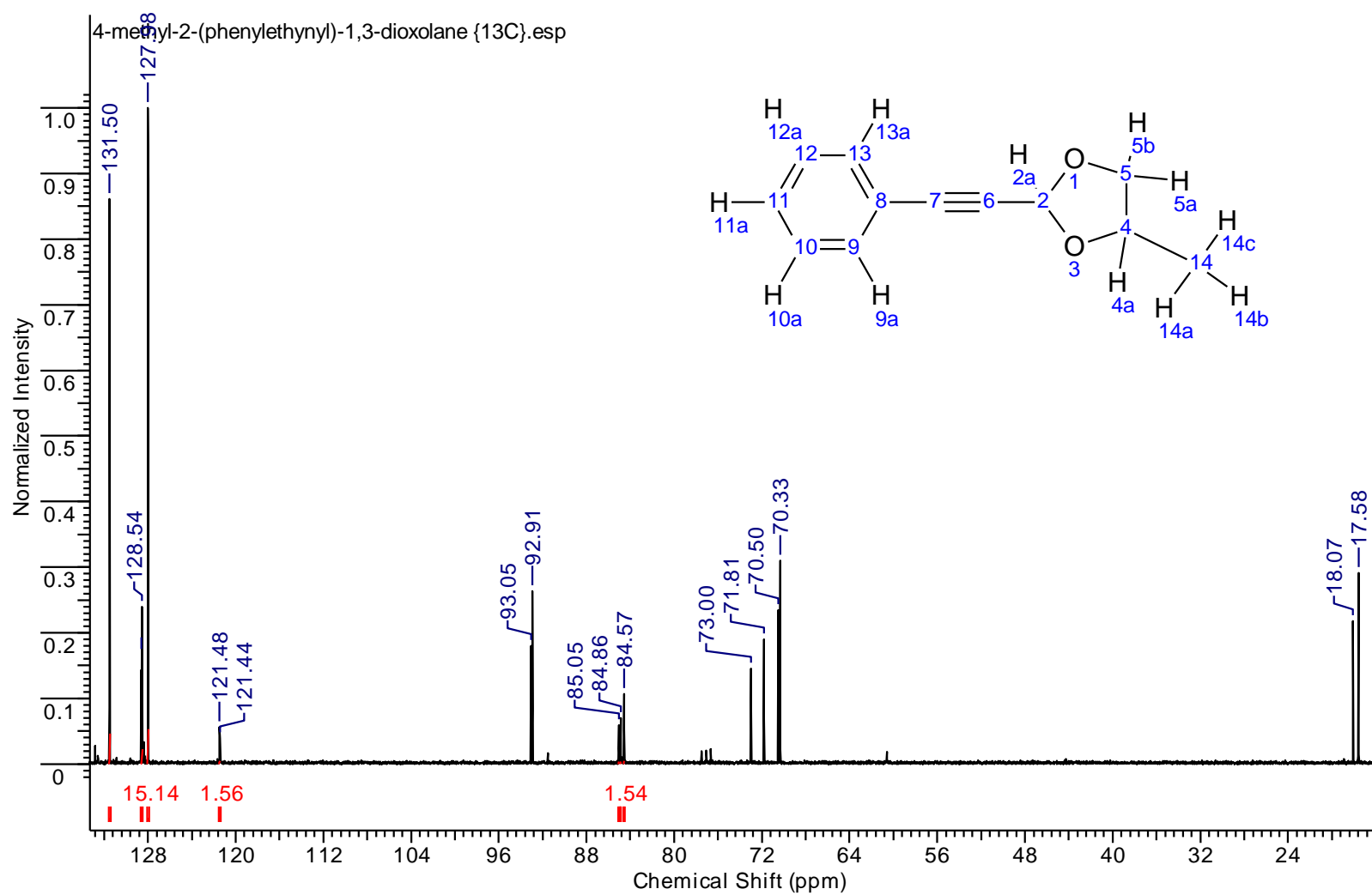


Рисунок А.6 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 4-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

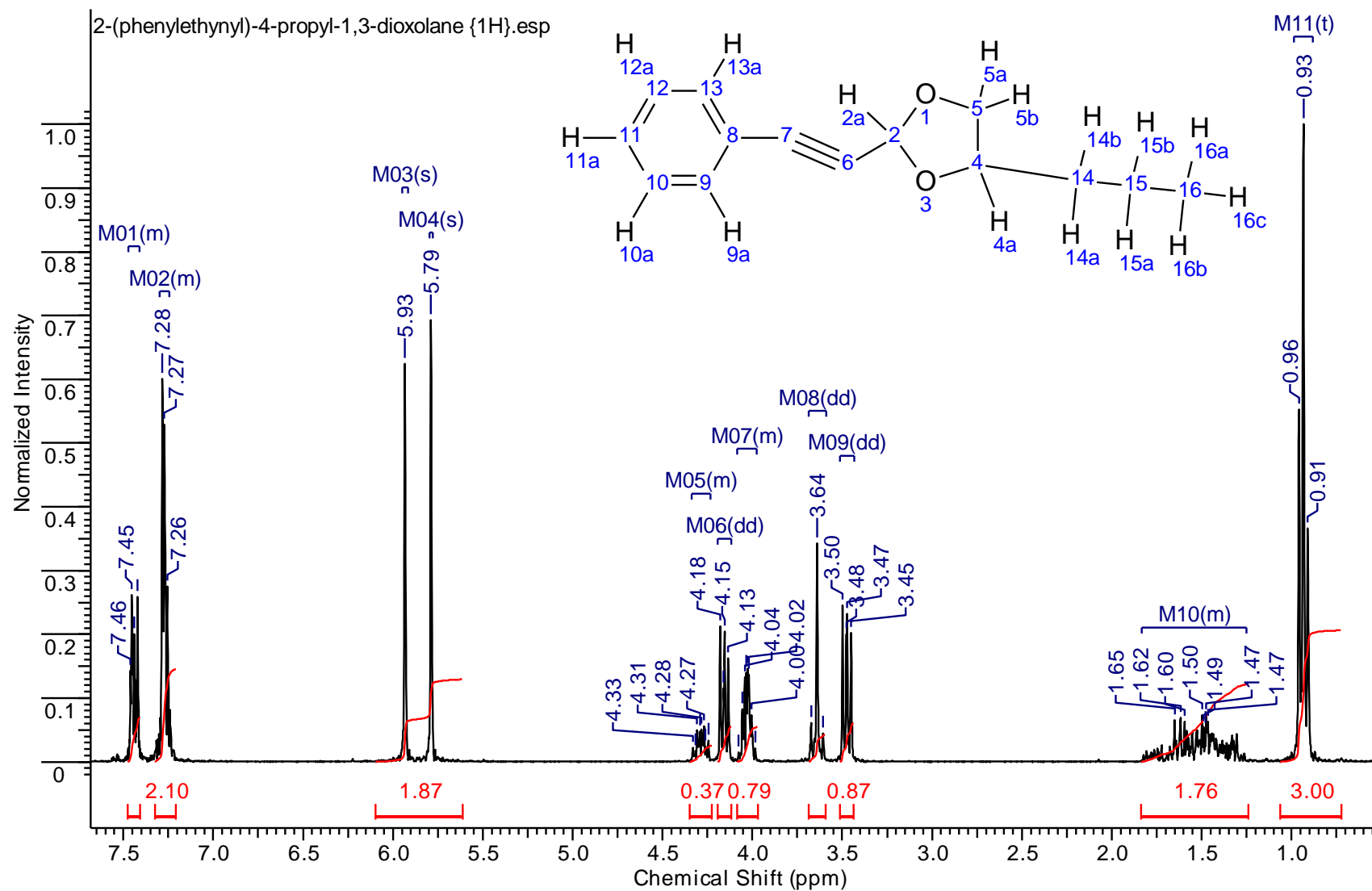


Рисунок А.7 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-(фенилэтинил)-4-пропил-1,3-диоксолана

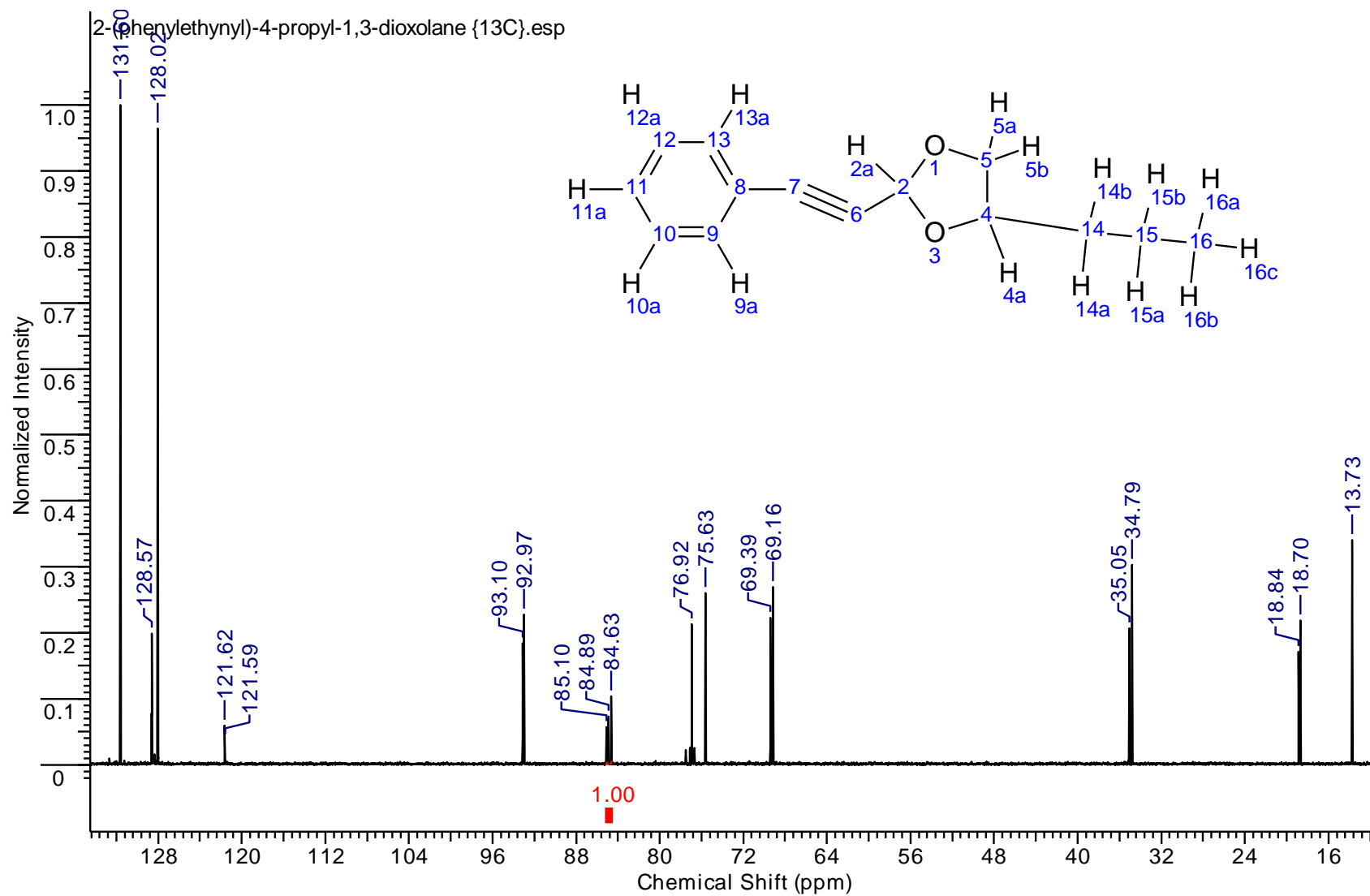


Рисунок А.8 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-(фенилэтинил)-4-пропил-1,3-диоксолана

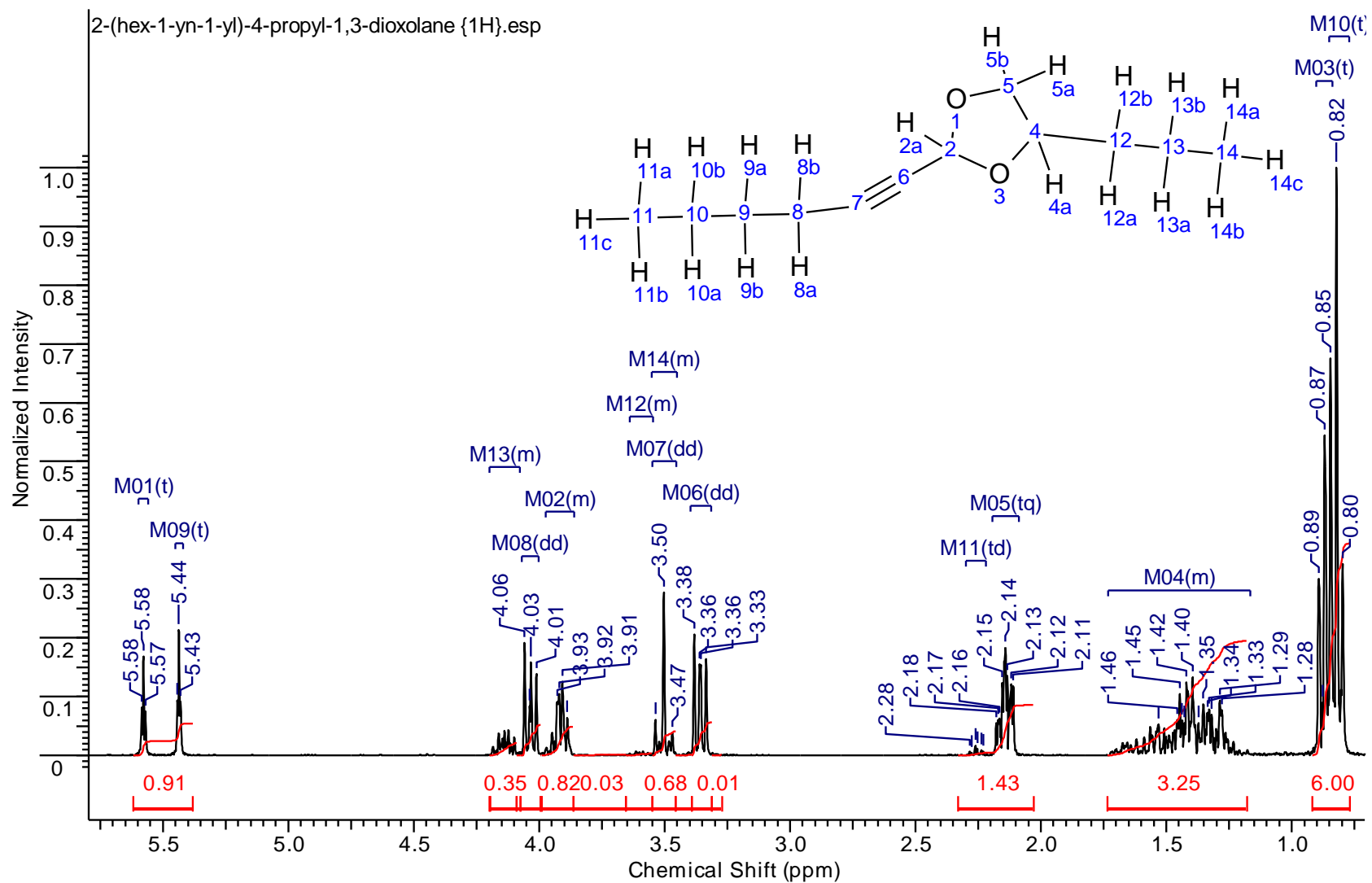


Рисунок А.9 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-4-пропил-1,3-диоксолана

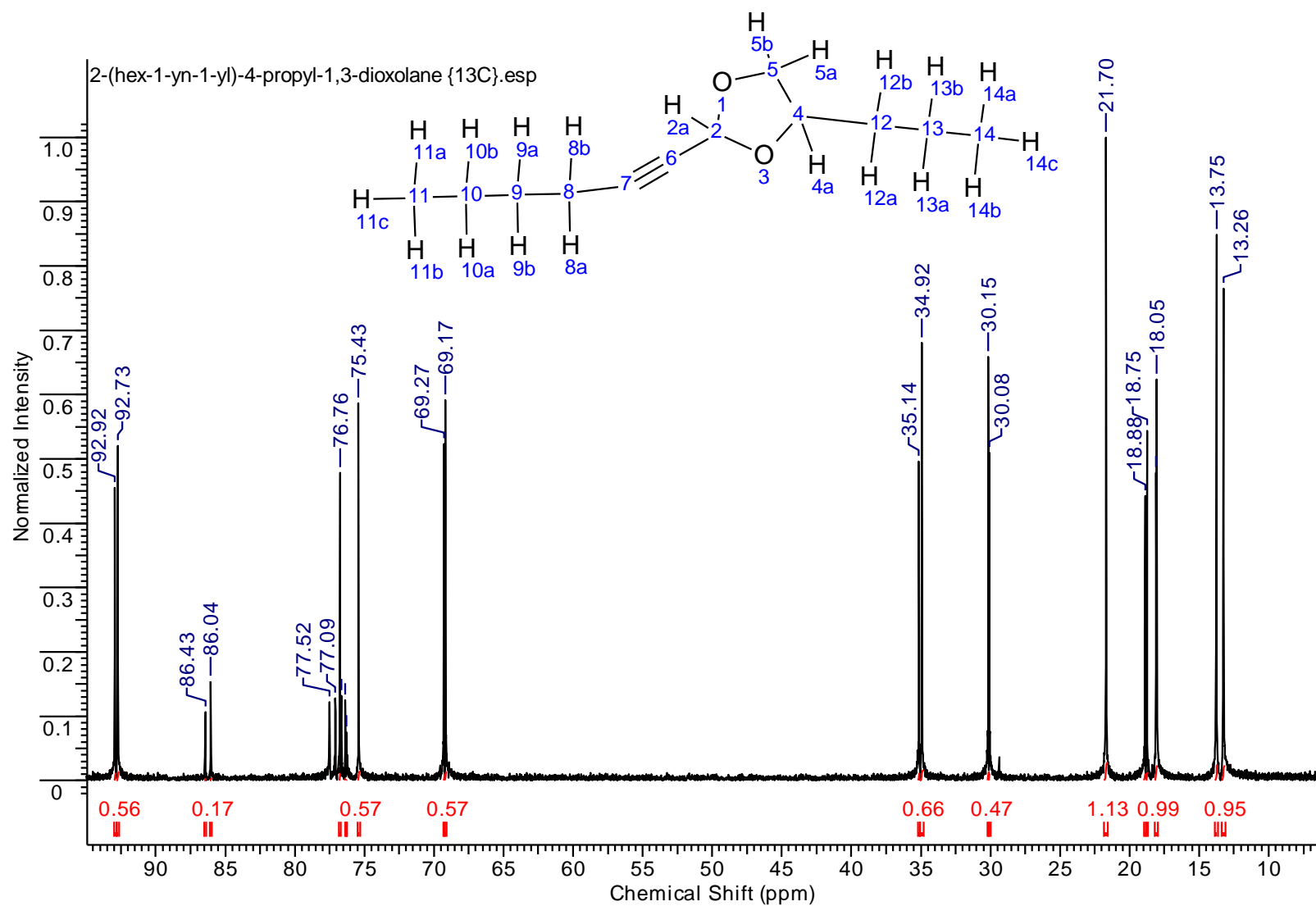


Рисунок А.10 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-4-пропил-1,3-диоксолана

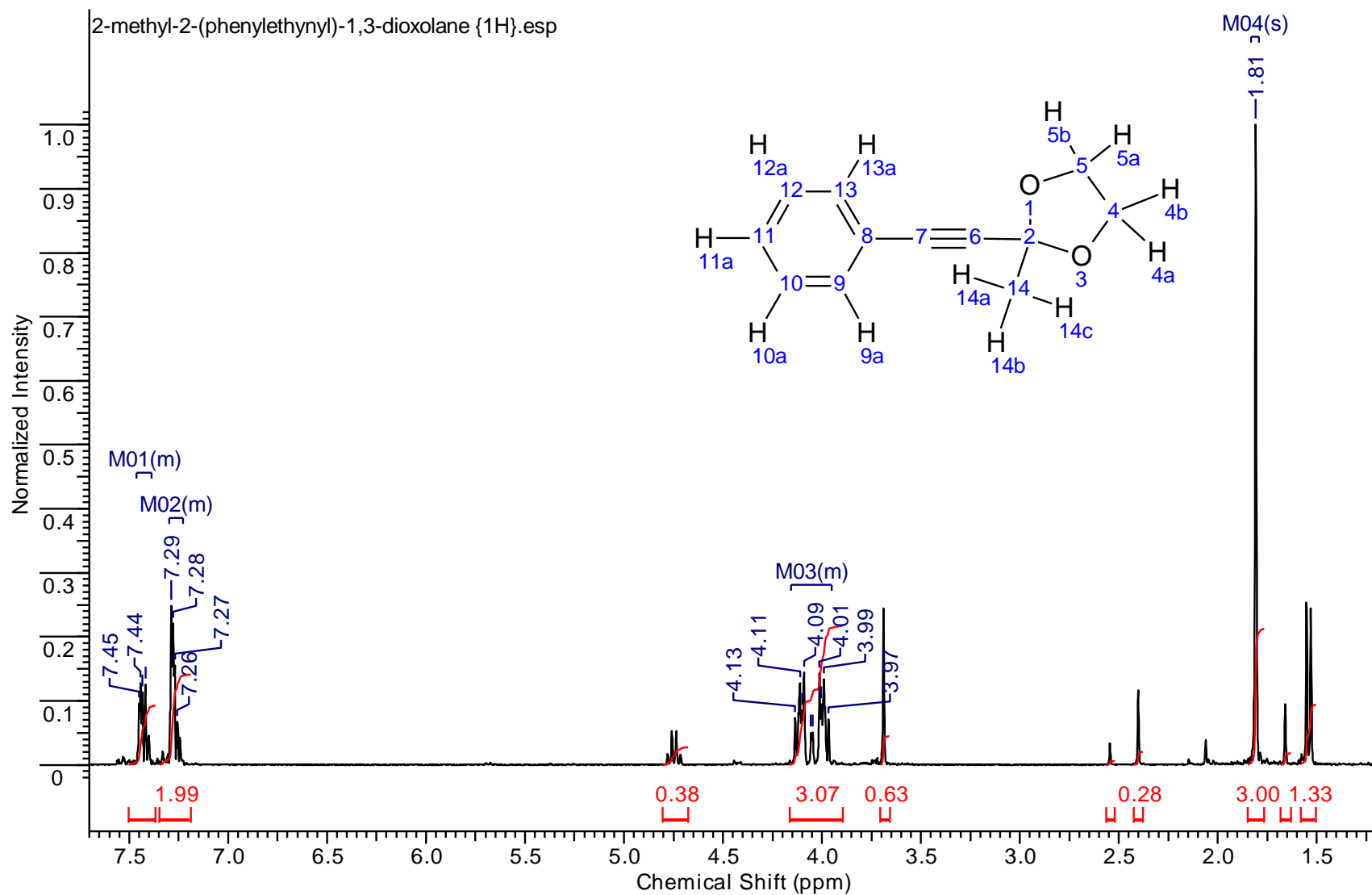


Рисунок А.11 – Спектр ЯМР ^1H соединения 2-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

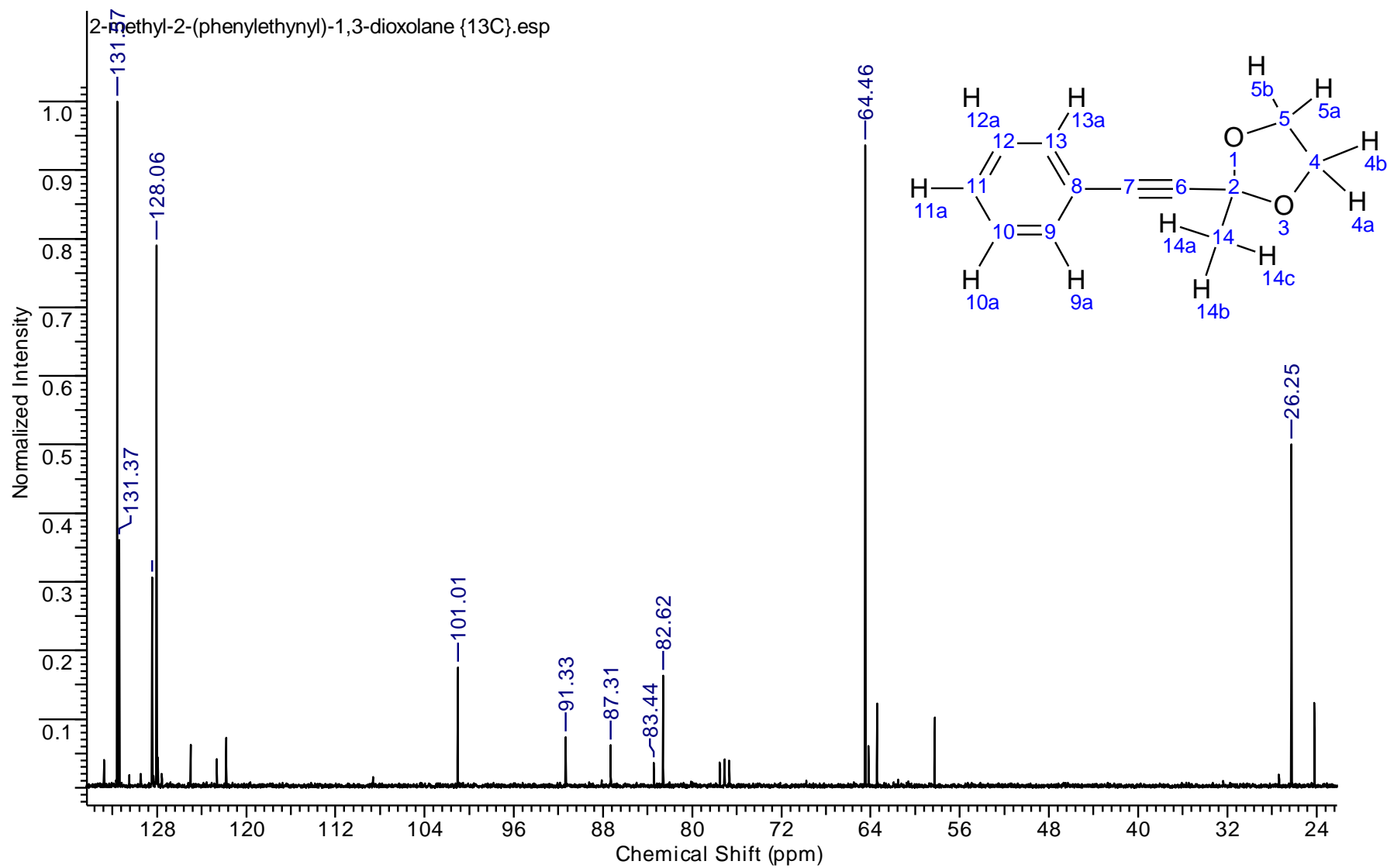


Рисунок А.12 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

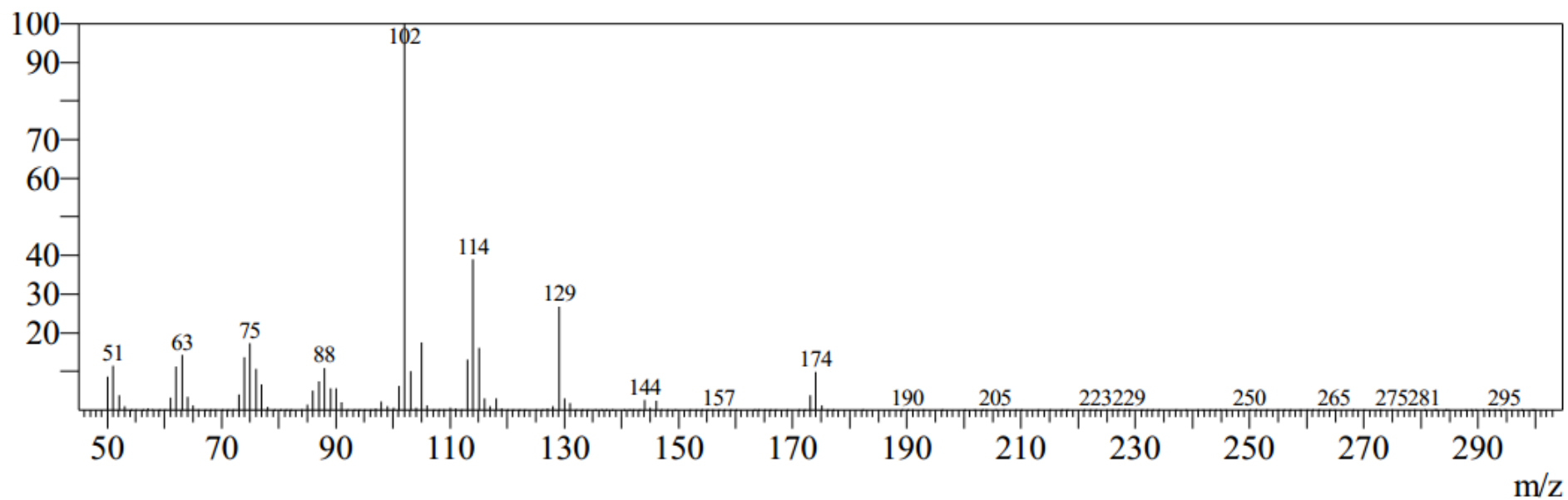


Рисунок Б.1 – Масс-спектр соединения 2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

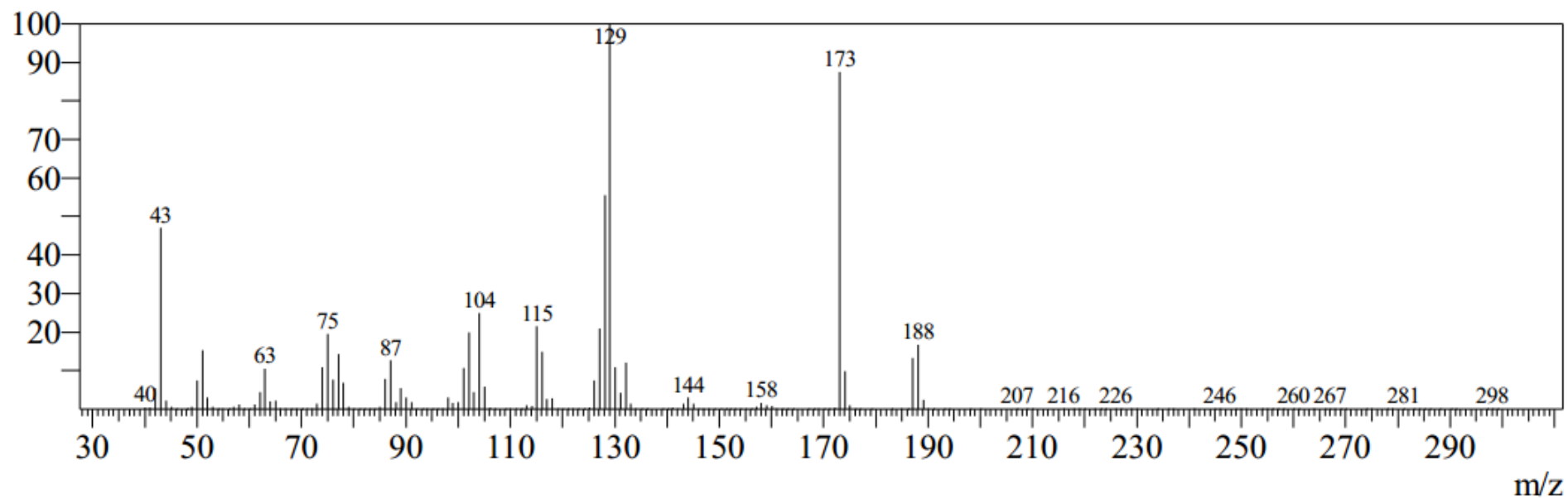


Рисунок Б.2 – Масс-спектр соединения 2-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

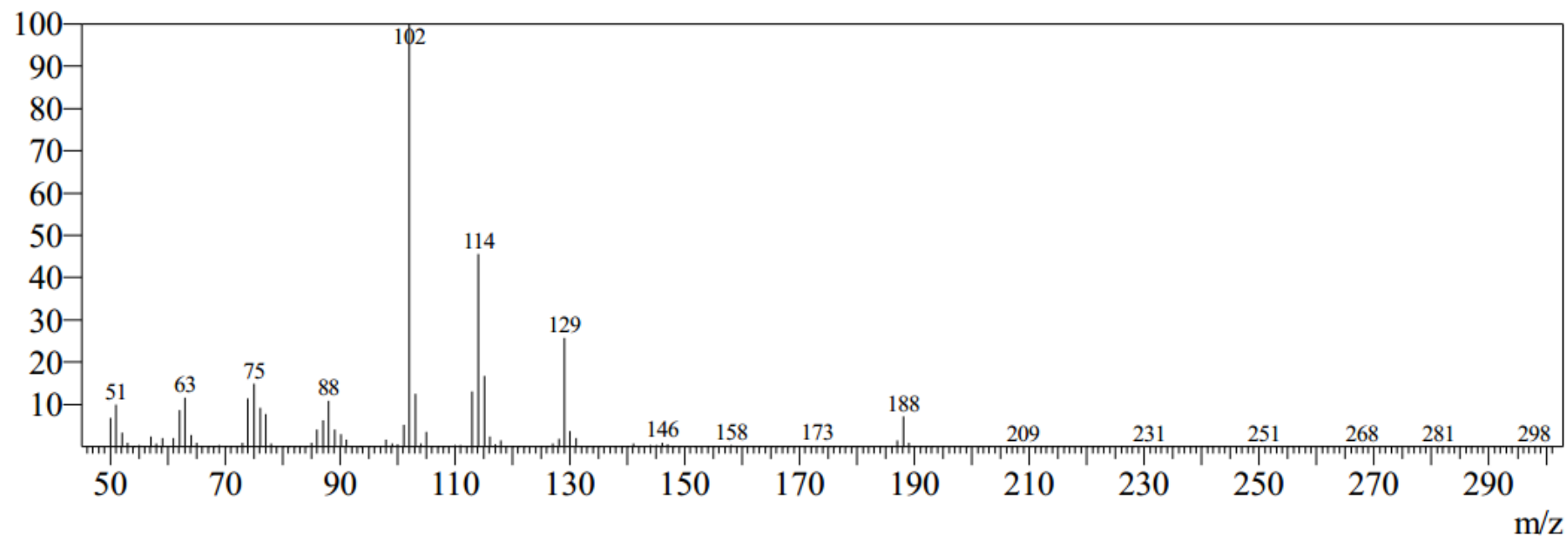


Рисунок Б.3 – Масс-спектр соединения 4-метил-2-(фенилэтинил)-1,3-диоксолана

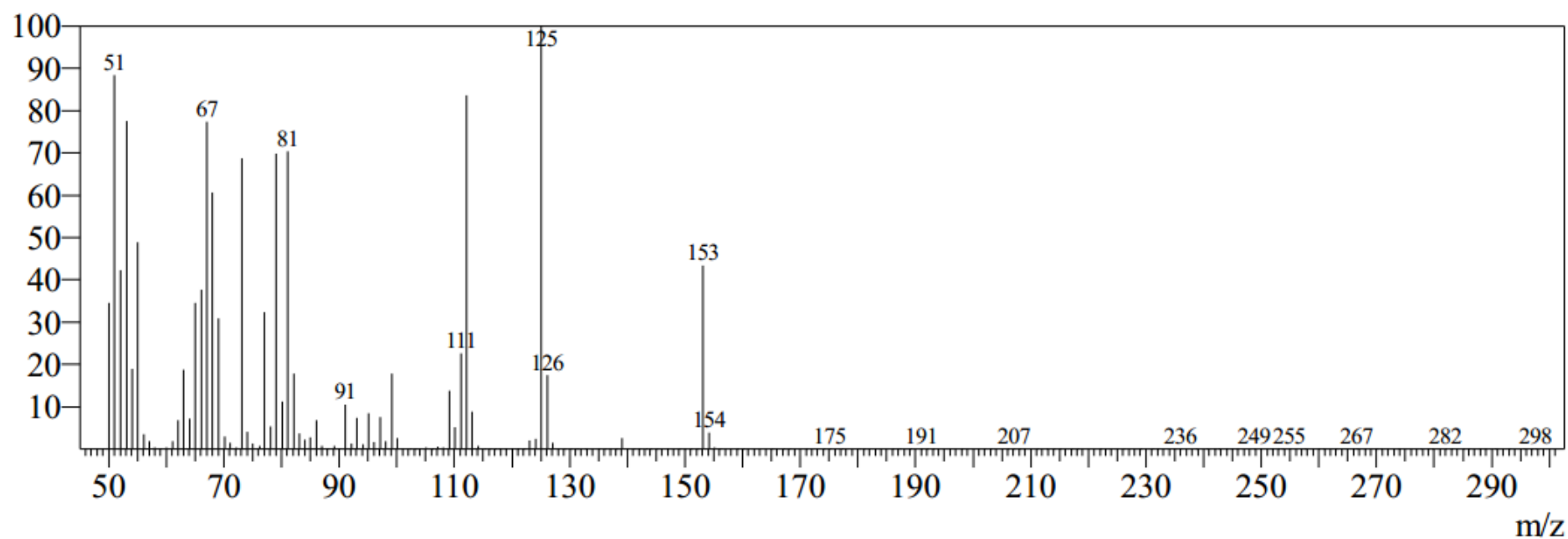


Рисунок Б.4 – Масс-спектр соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-1,3-диоксолана

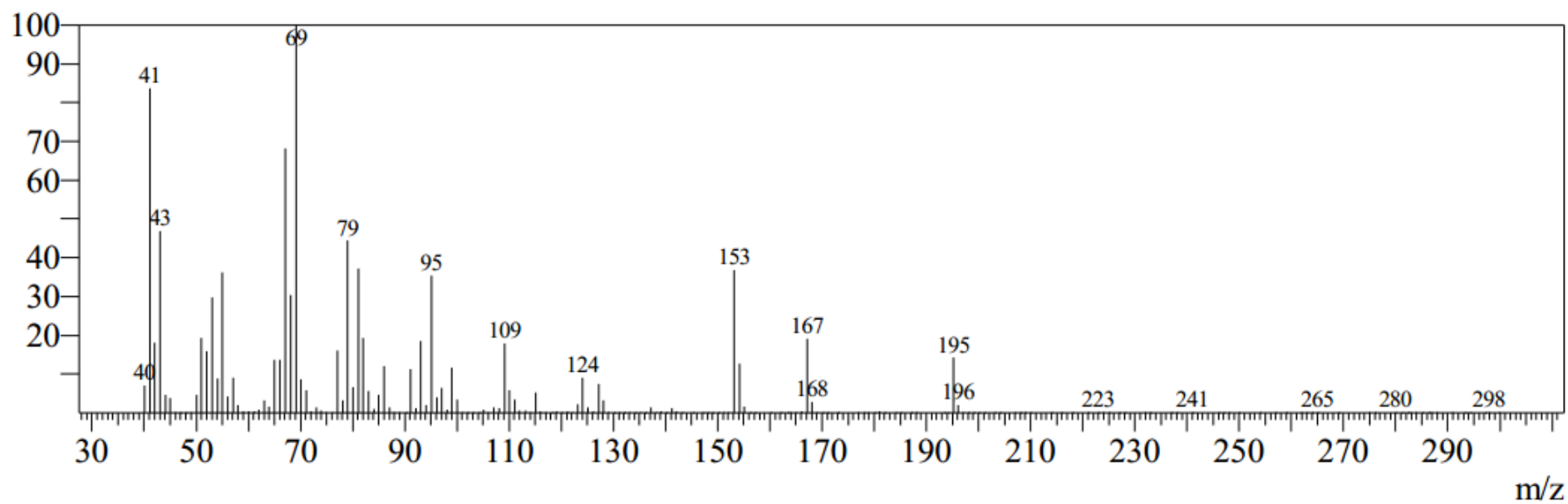


Рисунок Б.5 – Масс-спектр соединения 2-гекс-1-ин-1-ил-4-пропил-1,3-диоксолана

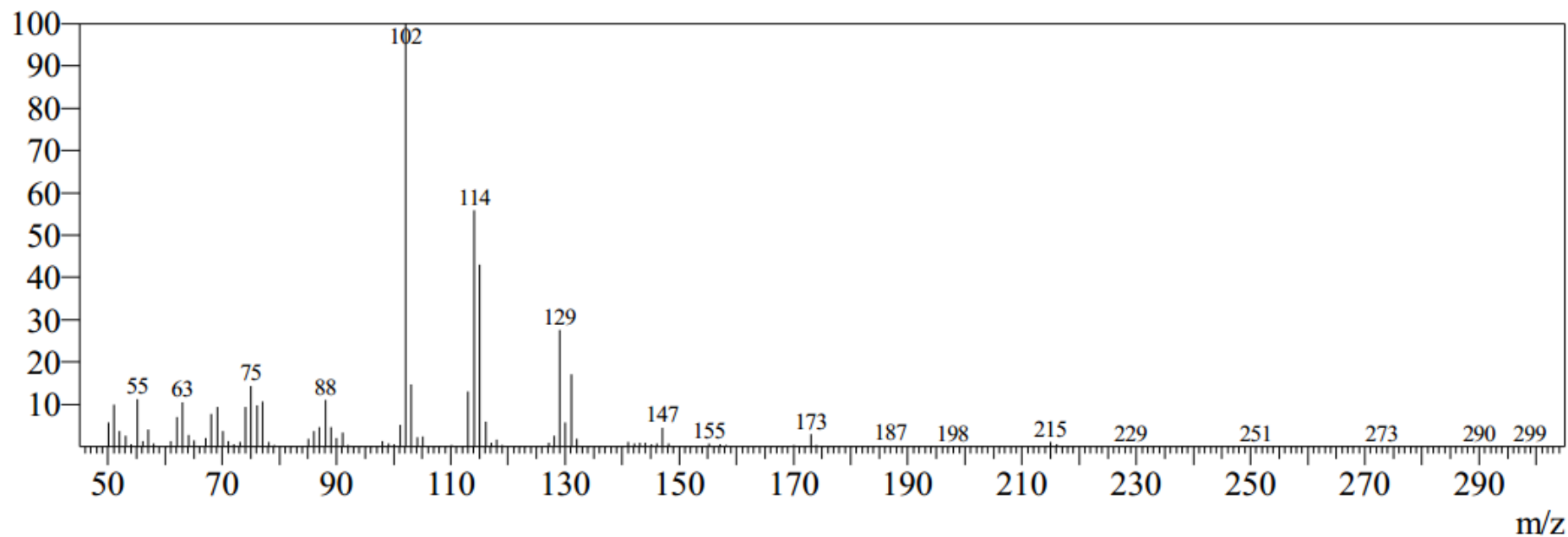


Рисунок Б.6 – Масс-спектр соединения 2-(фенилэтинил)-4-пропил-1,3-диоксолана

ПРИЛОЖЕНИЕ В

