

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Получение *транс*-циклогексан-1,2-диола и его циклических ацеталей на основе
7-оксабицикло[4.1.0]гептана

Обучающийся

П.Н. Бахарев

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д.х.н., профессор, А.А. Голованов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Содержание

1 Литературный обзор	8
1.1 Окисление циклогексана, основные пути образования побочных продуктов, образование 7-оксабицикло[4.1.0.]гептана.....	8
1.2 Синтез свойства и химические превращения 7-оксабицикло[4.1.0.]гептана.....	14
1.3 Синтез, свойства и химические превращения <i>транс</i> -1,2-циклогександиола	18
1.4 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии альдегидов и 1,2-гликолей	28
1.5 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии кетонов и 1,2-гликолей..	34
1.6 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии α -окисей	36
1.7 Синтез 1,3-диоксоланов при взаимодействии ацетилена и 1,2-гликолей.....	37
2. Результаты и их обсуждение.....	38
2.1 Исследование составов образцов спиртовых фракций производств капролактама, а также продуктов их вторичных превращений.....	38
2.1.1 Подбор условий разделения основных компонентов образцов СФПК	39
2.1.2 Идентификация пиков компонентов СФПК	43
2.2 Гидролиз СФПК, получение <i>транс</i> -1,2-циклогександиола	45
2.3 Получение циклических ацеталей <i>транс</i> -1,2-циклогександиола.....	49
2.4 Оценка совместимости полученных ацеталей <i>транс</i> -1,2-циклогександиола с поливинилхлоридом	50
3 Экспериментальная часть.....	55
3.1 Реактивы и вспомогательные вещества.....	55
3.2 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа.....	56
3.3 Методики хроматографического анализа.....	58
3.4 Методика гидролиза СФПК	61
3.5 Методики получения циклических ацеталей <i>транс</i> -1,2-ЦГД.....	63
4 Технологическая часть	64
Заключение	66
Список используемой литературы	67

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования.

Производство капролактама — ключевого мономера для синтеза полиамидных волокон и пластмасс (например, полиамида-6) — является важной и распространенной отраслью химической промышленности как в России, так и за рубежом. Однако в процессе его получения образуется значительное количество побочных продуктов в результате сложности и многостадийности химических процессов, низкой селективности каталитических систем, а также неизбежности влияния термодинамических и кинетических факторов. Установки производства циклогексанона, работающие по проекту ГИАП, имеют ряд недостатков, одним из которых является низкая селективность процесса (70–80 %) жидкофазного каталитического окисления циклогексана, в результате которого образуются большие количества кислородосодержащих побочных продуктов.

Одним из таких крупнотоннажных отходов является спиртовая фракция производства капролактама (СФПК), представляющая собой смесь спиртов, и других кислородосодержащих веществ. До сих пор не найден квалифицированный способ переработки данного побочного продукта производства. В основном СФПК применяют в качестве растворителя для лакокрасочных материалов, флотореагента или же утилизируют путем сжигания, что экономически не эффективно или же экологически небезопасно.

Забегая вперед, можно сказать, что в ходе проведенных исследований в составе смеси СФПК, было выявлено присутствие значительных количеств 7-оксабицикло[4.1.0]гептана (ОЦГ). Данный факт представляет особый интерес с точки зрения рационального использования побочных продуктов производства циклогексанона.

7-Оксабицикло[4.1.0]гептан, обнаруженный в составе СФПК, обладает значительным потенциалом в качестве сырья для органического синтеза. Наибольший практический интерес представляет возможность его

преобразования в *транс*-1,2-циклогександиол (*транс*-1,2-ЦГД) – ценное соединение с широкими перспективами применения в качестве субстрата в органическом синтезе различных веществ, так и при получении его циклических ацеталей, имеющих широкий спектр применения.

Таким образом, переработка СФПК, а именно ОЦГ в ее составе представляет актуальную значимость, объединяющую экологические требования, экономические выгоды и технологические инновации. Внедрение современного метода переработки СФПК позволит трансформировать проблемные отход в доходный продукт.

Объекты исследования: побочные продукты производства капролактама окислительным методом, предприятий «ПАО КуйбышевАзот» цехов №22,35 и «ОХК ЩекиноАзот».

Предметы исследования: ОЦГ, находящийся в составе технических смесей производства капролактама, продукт его вторичного превращения *транс*-1,2-циклогександиол и циклические ацетали, полученные на его основе.

Цель исследования: разработка эффективного метода переработки СФПК с использованием ОЦГ в ее составе для синтеза *транс*-1,2-ЦГД и его циклических ацеталей для рационального применения побочных продуктов производства.

Для успешной реализации цели были сформулированы следующие задачи:

- провести исследование состава СФПК с использованием современных аналитических методов (ГХ, ГХ-МС, и др.). Определить количественное содержание ОЦГ и других ключевых компонентов в СФПК;
- разработать методику гидролиза ОЦГ с получением *транс*-1,2-циклогександиола. Исследовать влияние условий реакции на выход и селективность процесса;

- провести ацетализацию *транс*-1,2-ЦГД с различными карбонильными соединениями. Провести анализ растворимости синтезированных циклических ацеталей с использованием теории Хансена для определения их совместимости с различными растворителями и полимерными материалами;
- предложить принципиальную схему промышленной реализации процесса переработки СФПК.

Гипотеза исследования: предполагается, что СФПК, содержащая ОЦГ, может быть эффективно переработана в ценные химические продукты – *транс*-1,2-ЦГД и его циклические ацетали.

Базовыми для настоящего исследования явились работы научных работников в области промышленного получения циклогексанона, окисления циклогексана Овчинникова В.И., Ручинского В.Р, Березина И. В., Денисова Е. Т., Эмануэля Н. М., а также, работа по применению параметров растворимости для прогнозирования совместимости химических соединений Abbott S., Hansen С.М.

Методы исследования:

Для реализации поставленных задач в работе были использованы современные физико-химические методы исследования, включающие: газовую хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, методы изучения растворимости (теория Хансена).

Опытно-экспериментальная база исследования проводилась на базе Тольяттинского государственного университета, НАЦ «Физико-химических и экологических исследований».

Научная новизна исследования:

- впервые проведено комплексное исследование состава спиртовой СФПК с применением современных аналитических методов позволившее обнаружить и установить точное количественное содержание ОЦГ в промышленных отходах;

- впервые предложен способ превращения ОЦГ в *транс*-1,2-ЦГД методом гидролиза его в смеси СФПК;
- разработана принципиальная схема промышленной переработки СФПК в более ценный продукт.

Теоретическая значимость исследования: расширены научные представления о составе и свойствах отходов капролактамового производства.

Практическая значимость исследования заключается в переработке отходов производства в ценные вещества с потенциальным применением.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: результатами исследований.

Личное участие автора. В ходе данного исследования автор лично выполнял все ключевые этапы научной работы, включая: постановку цели и задач, аналитическую работу, проведение экспериментов, анализ результатов и формулирование выводов.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Результаты, полученные в ходе данного исследования, были представлены на L Самарской областной студенческой научной конференции, по итогам конференции материалы работы были опубликованы в официальном сборнике тезисов. Так же результаты работы были опубликованы в сборнике тезисов XXVII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков г. Нижний Новгород. Разработанная технология получения *транс*-1,2-циклогександиола из отходов капролактамового производства описанная в данной работе успешно прошла формальную экспертизу Федерального института промышленной собственности (ФИПС).

На защиту выносятся:

- результаты и методики хроматографического и хромато-масс-спектрометрического исследования проб СФПК «ПАО КуйбышевАзот» цехов №22,35 и «ОХК ЩекиноАзот»;
- результаты получения *транс*-1,2-ЦГД гидролизом СФПК;

- результаты ацетализации *транс*-1,2-ЦГД с карбонильными соединениями;
- результаты анализа растворимости синтезированных циклических ацеталей с использованием параметров растворимости Хансена, для определения их совместимости с различными растворителями и полимерными материалами;
- принципиальная схема переработки ОЦГ в смеси СФПК в *транс*-1,2-ЦГД;

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 4 разделов, заключения, содержит 54 рисунка, 8 таблиц, список использованной литературы (81 источник). Основной текст работы изложен на 72 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Окисление циклогексана, основные пути образования побочных продуктов, образование 7-оксабицикло[4.1.0.]гептана

«В процессе производства капролактама ключевым этапом является жидкофазное каталитическое окисление циклогексана. Это позволяет получить циклогексанол и циклогексанон — важные промежуточные продукты. Циклогексан, необходимый для этого синтеза, производят путём гетерогенного каталитического гидрирования бензола» [1,2]. Затем полученный циклогексан подвергают окислению кислородом воздуха при умеренной температуре (рисунок 1).

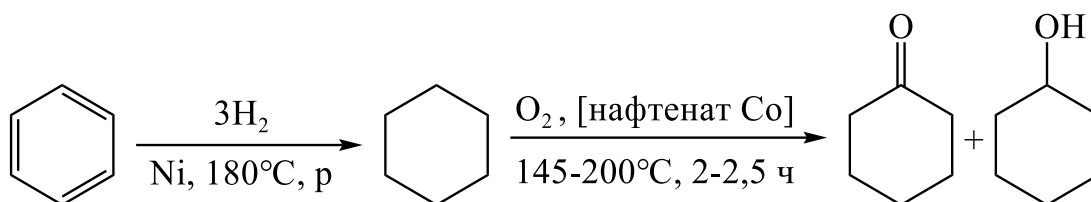


Рисунок 1 – Схема получения циклогексана и циклогексанона

Окисление углеводородов в жидкой фазе происходит по цепному механизму с вырожденным разветвлением, что оказывается наиболее выгодным с точки зрения термодинамики. В ходе этого процесса каждый образующийся радикал способствует превращению молекул исходного вещества в кислородосодержащие продукты. Ключевым промежуточным продуктом при окислении циклогексана является гидропероксид циклогексила (ГПЦ). Он играет важную роль, так как его распад на радикалы инициирует дальнейшие цепные реакции окисления циклогексана. На более глубоких стадиях окисления ГПЦ вступает в реакции с кислотами, спиртами и кетонами, образуя свободные радикалы. Это приводит к тому, что реакция

окисления циклогексана до циклогексанона и циклогексанола сопровождается множеством побочных процессов [1].

В исследованиях М. Н. Эмануэля [2] представлена схема, иллюстрирующая процесс жидкофазного окисления циклогексана. Она позволяет понять, каким образом образуются побочные кислородосодержащие продукты (рисунок 2).

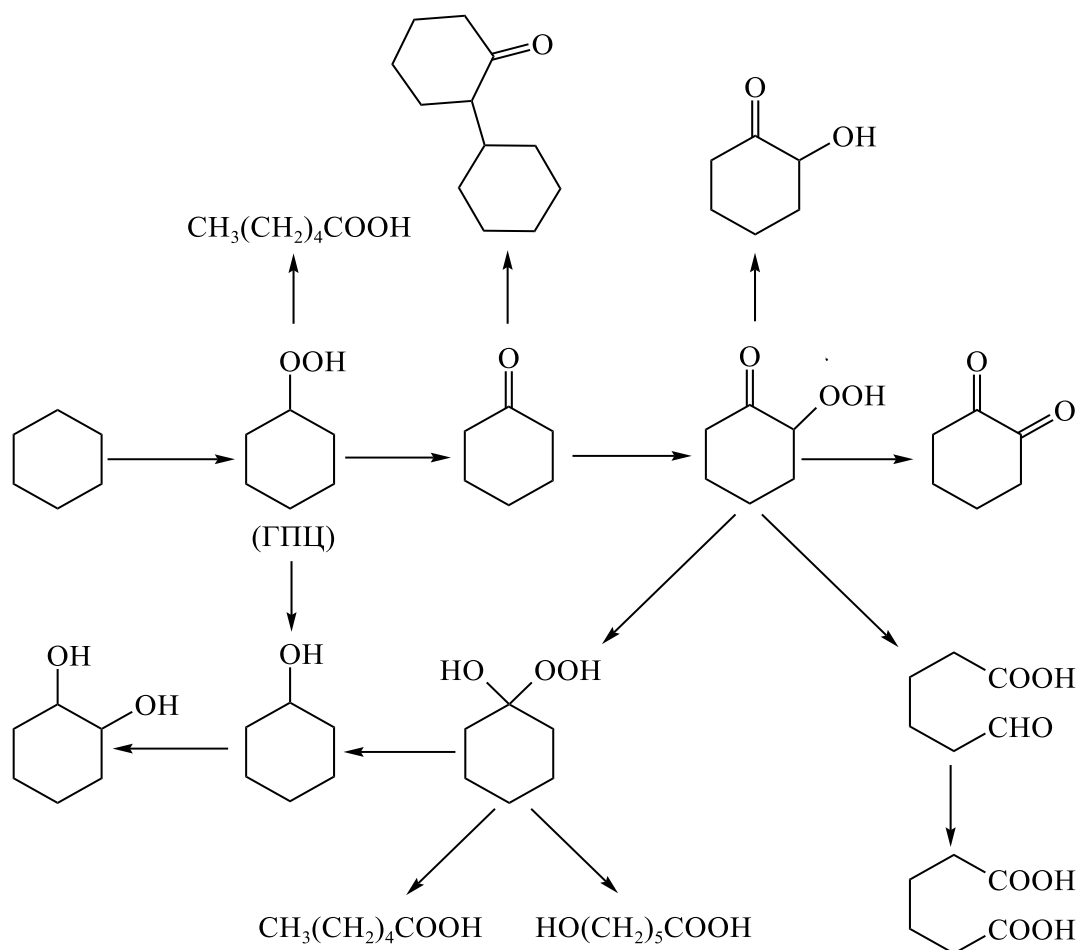


Рисунок 2 – Пути образования побочных продуктов окисления циклогексана

Согласно схеме, ГПЦ занимает центральное место в процессе вырожденного разветвления цепи и выступает в качестве промежуточного соединения при образовании спиртов, кетонов, кислот и эфиров. Важно подчеркнуть, что в зависимости от условий проведения реакции ГПЦ может

разлагаться как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму [3] (см. рисунок 3).

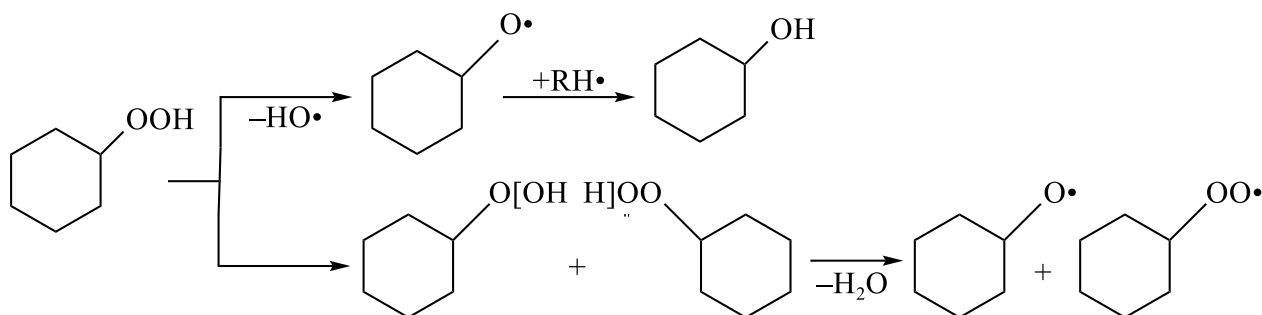


Рисунок 3 – Разложение ГПЦ по моно- и бимолекулярному механизму [2]

Возможно взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода и радикалами (рисунок 4):

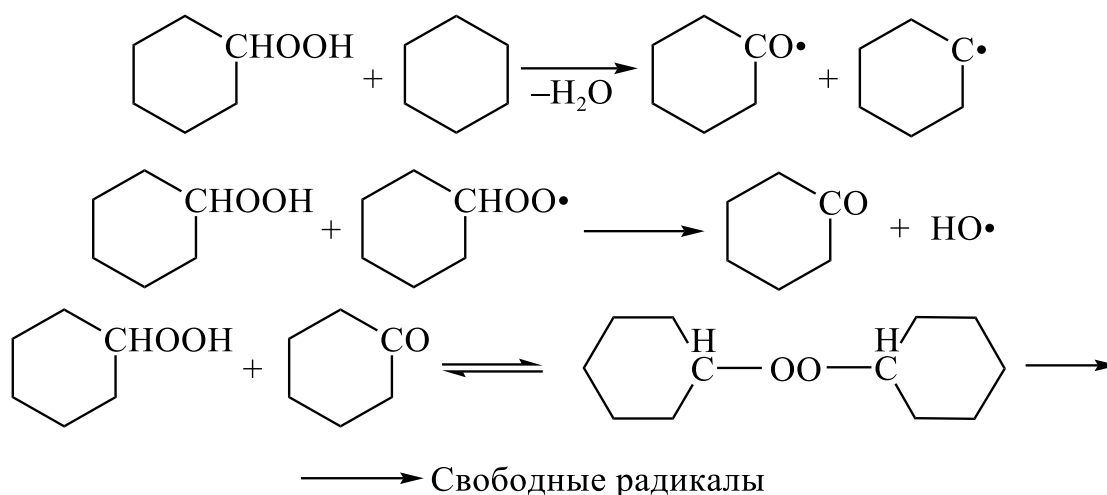


Рисунок 4 – Взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода [2]

Последняя реакция свидетельствует об ускоряющем действии кетонов на распад ГПЦ на радикалы.

Выяснено, что от 25 до 51 % циклогексанона получается напрямую через циклогексанол последовательным методом, а остальная часть — путём разложения ГПЦ. При этом более 50 % циклогексанола образуется из циклогексана посредством определённых реакций (см. рисунок 5).

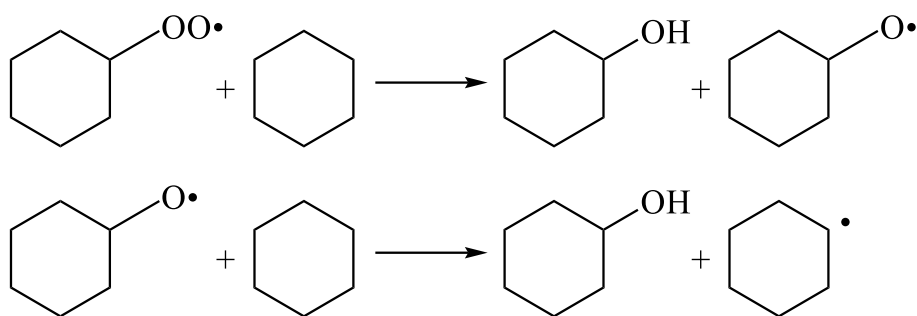


Рисунок 5 – Реакции образования циклогексанола [2]

Основные реакции окисления образовавшегося циклогексанола можно записать следующим образом (рисунок 6):

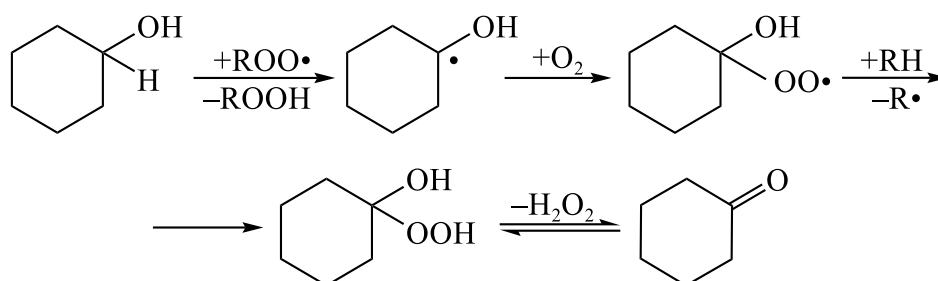


Рисунок 6 – Реакции окисления циклогексанола [2]

Основным первичным продуктом при окислении циклогексанона является α-кетогидропероксид циклогексила. Этот гидропероксид выступает в качестве нового разветвляющего агента и проявляет более высокую активность по сравнению с ГПЦ [2].

Карбоновые кислоты способствуют более быстрому разложению α-кетогидропероксида циклогексила, что обусловлено ионным механизмом реакции (см. рисунок 7).

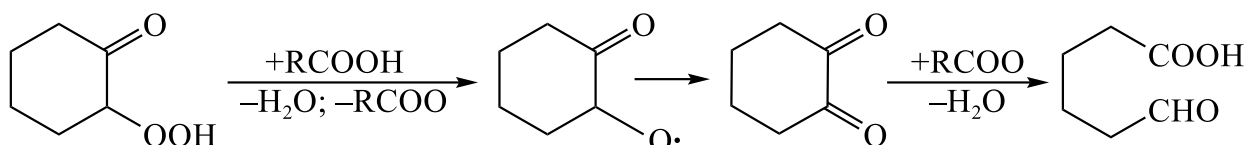


Рисунок 7 – Реакция разложения α-кетогидропероксида циклогексила [2]

Помимо превращений по ионному механизму, α -кетогидропероксид циклогексила может подвергаться молекулярному и свободнорадикальному распаду. Их влияние на процесс усиливается с повышением температуры. Так, циклогексан-1,2-дион образуется при молекулярном распаде α -кетогидропероксида, а кетоспирт — в результате свободно радикальных реакций [3] (см. рисунок 8).

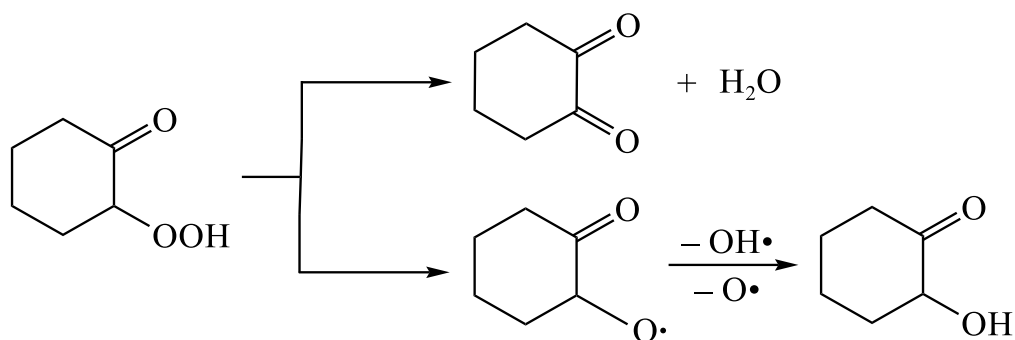


Рисунок 8 – Образование дикетона и кетоспирта [1], [2]

Итак, можно выделить несколько ключевых источников побочных продуктов при окислении циклогексана: ГПЦ, циклогексанол и циклогексанон. Разложение циклогексанона приводит к образованию продуктов распада при β -распаде перекисного радикала и α -кетогидропероксида циклогексила. Значительная часть побочных продуктов окисления возникает в результате сопряжённого декарбоксилирования адипиновой кислоты [2].

Результаты анализа продуктов окисления циклогексана демонстрируют, что ГПЦ, циклогексанол и циклогексанон составляют 87.4 % от общего объёма. Монокарбоновые кислоты с числом атомов углерода от трёх до шести занимают долю в 4.1 %, включая 2.85 % валериановой кислоты, 1.3 % оксикапроновой кислоты и 1.2 % адипиновой кислоты. Общее содержание циклогексильных эфиров муравьиной, масляной и валериановых кислот составляет 0.7 %.

Хотя общая схема окисления циклогексана содержит некоторые неоднозначные и дискуссионные моменты, основные направления превращений можно считать подтверждёнными. Если не учитывать многочисленные побочные продукты, которые образуются в небольших количествах, упрощённую схему можно представить следующим образом (см. рисунок 9):

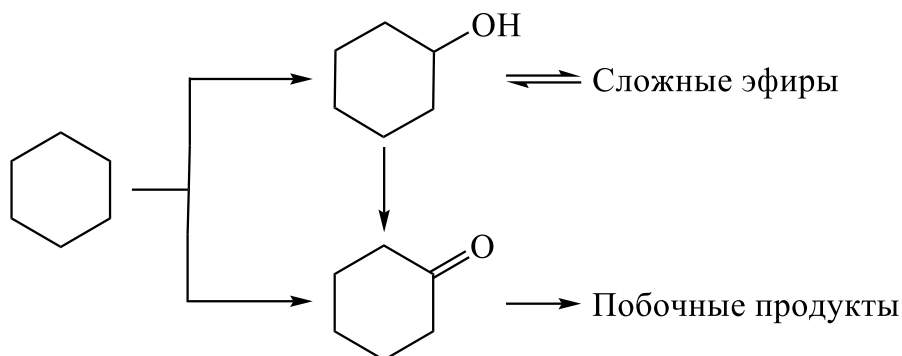


Рисунок 9 – Упрощенная схема окисления циклогексана [1]

Также согласно литературным источникам так и при анализе продуктов окисления циклогексана с помощью метода ГХ-МС было обнаружено вещество 7-оксабицикло[4.1.0.]гептан (ОЦГ), который является продуктом реакции ГПЦ [3] (рисунок 10).



Рисунок 10 – Образование ОЦГ

ОЦГ образуется в довольно больших количествах, и представляет интерес в ходе нашего исследования как исходное сырье для получения других полезных веществ, поэтому более подробно рассмотрим химические превращения и свойства данного вещества.

1.2 Синтез свойства и химические превращения 7-оксабицикло[4.1.0.]гептана

В статье [5] представлено исследование каталитического окисления циклогексена, в результате которого образуется ОЦГ. Для проведения реакции применялся катализатор на основе титана, нанесённого на силикагель (см. рисунок 11).

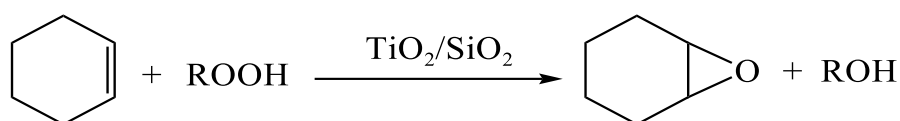


Рисунок 11 – Схема образования ОЦГ

Эксперимент проводился при температуре 25 °С в течение двух часов. В качестве растворителя использовался дихлорметан. Окислителями в реакции выступали гидроперекиси — гидропероксид кумола и *трет*-бутилгидропероксид. Выходы реакции составили 71 % и 89 % соответственно.

В статье [6] также рассматривается процесс эпексидирования циклогексена. Для этого применялся моноперфталат магния (ММРР), в результате чего в смеси пропанола-2 и воды как растворителя был получен оксид циклогексена (см. рисунок 12).

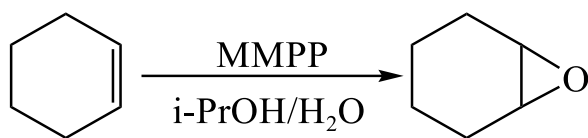


Рисунок 12 – Схема образования ОЦГ

Нуклеофильное раскрытие эпексидных колец — это значимое синтетическое превращение, так как оно позволяет относительно просто и

эффективно получать различные регио- и стереоселективные 1,2-дифункциональные соединения с раскрытым кольцом.

В статье [8] описывается метод региоселективного раскрытия эпоксидных колец с помощью различных нуклеофилов, таких как спирты, вода, уксусный ангидрид и амины. В результате получают соответствующие β -алкоксиспирты, 1,2-диолы, 1,2-диацетаты и β -аминоспирты. Процесс протекает в присутствии катализатора N-метилпирролидин-2-она (МРНТ) (см. рисунок 13).

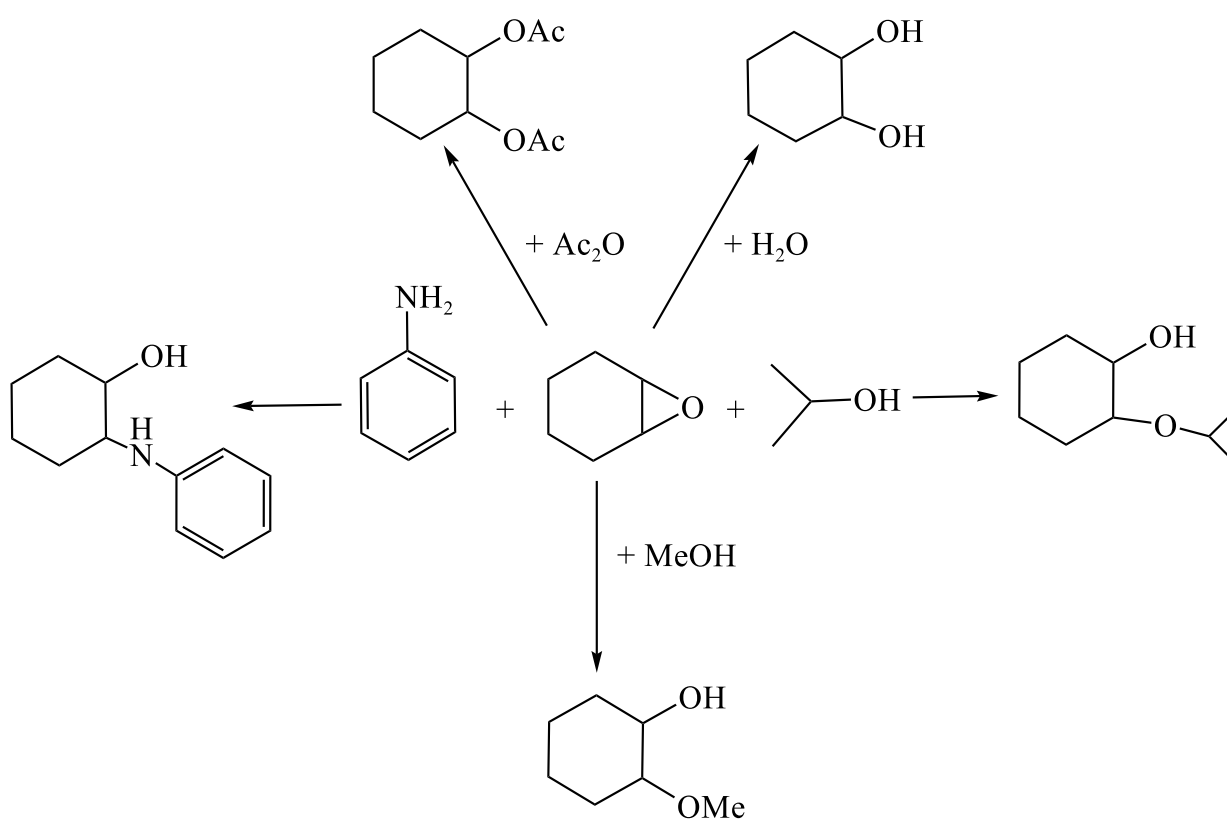


Рисунок 13 – Схема региоселективного раскрытия кольца ОЦГ

Традиционные методы раскрытия эпоксидных колец с помощью нуклеофилов предполагают применение сильных кислот или оснований. Однако у таких подходов есть ряд недостатков, включая образование нежелательных побочных продуктов и необходимость соблюдения жёстких условий реакции. В рассматриваемом случае выходы продуктов

приближаются к 100%, а реакции протекают при комнатной температуре без использования растворителей.

Эпоксиды благодаря высокому напряжению оксиранового кольца легко раскрываются. Это свойство делает их универсальными промежуточными продуктами в органическом синтезе, поскольку кольцо может быть раскрыто различными нуклеофилами. Реакцию раскрытия эпоксидов можно проводить как стехиометрически, так и каталитически. В качестве катализаторов могут использоваться нуклеофилы с кислотой Льюиса или твёрдые кислоты, а также металлы или металлы на носителе в присутствии водорода.

В статье [9] описаны эксперименты по гидрированию оксида циклогексена (ОЦГ) с использованием медного катализатора и катализаторов на основе переходных металлов — палладия и родия, нанесённых на диоксид кремния. Гидрирование проводилось под давлением в циркуляционном реакторе и в реакторе проточного типа. В статье рассматриваются пути превращения ОЦГ в зависимости от температуры и типа катализатора (см. рисунок 14).

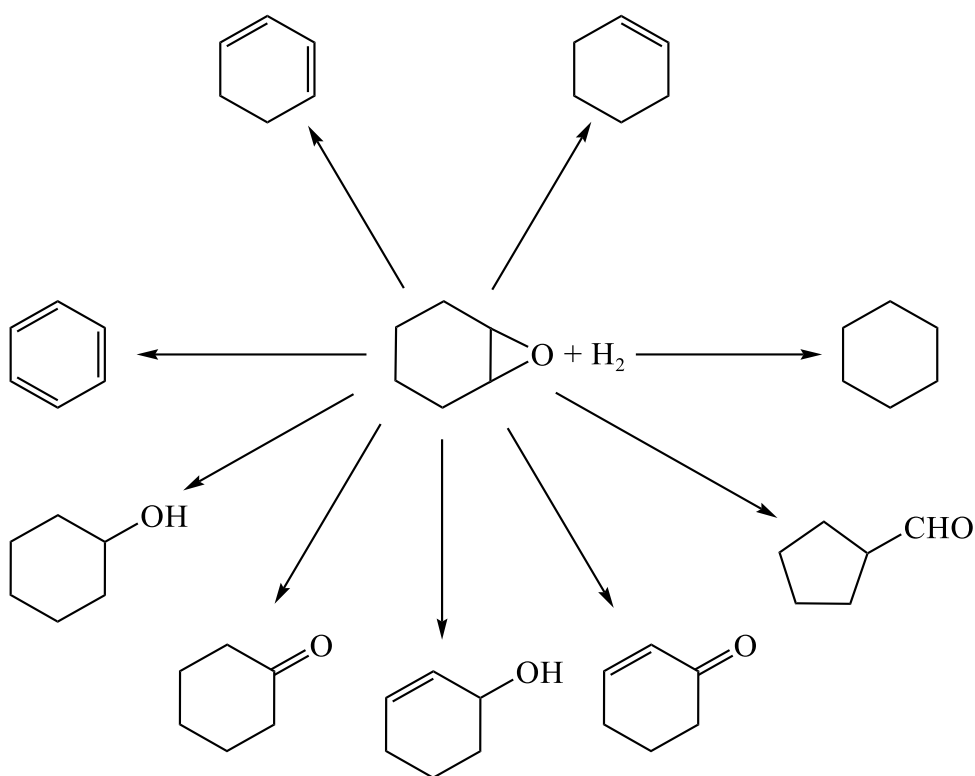


Рисунок 14 – Продукты превращений ОЦГ, катализируемые металлами

Было обнаружено, что ОЦГ проявляет высокую реакционную способность в присутствии катализаторов. Результаты для всех испытанных катализаторов оказались похожими. В условиях наличия водорода выявлено три типа реакций, каждая из которых ведёт к раскрытию оксиранового кольца: через дезоксигенацию или путём разрыва одной из связей С–О посредством изомеризации либо гидрирования.

Как было сказано ранее, трёхчленное кольцо оксиранов легко раскрывается под воздействием различных нуклеофильных реагентов. При гидролизе эпоксидов, который ускоряется как кислотами, так и основаниями, образуются вицинальные диолы, или гликоли. Механизм этих реакций показан на рисунке 15.

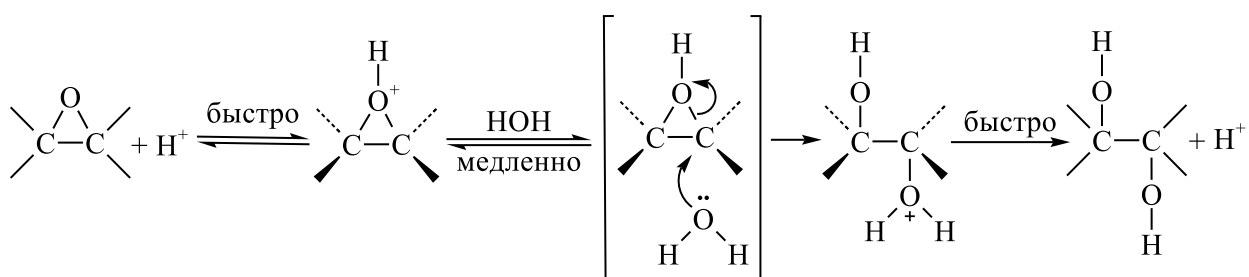


Рисунок 15 – Механизм гидролиза эпоксидов

В случае гидролиза ОЦГ образуется соответствующий *транс*-1,2-циклогександиол (рисунок 16):

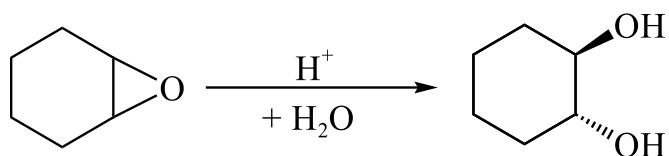


Рисунок 16 – Принципиальная схема получения *транс*-1,2-ЦГД

Более подробно рассмотрим синтез, свойства и химические превращения *транс*-1,2-ЦГД.

1.3 Синтез, свойства и химические превращения *транс*-1,2-циклогександиола

В эксперименте Andreia A. Rosatella [10] описывается метод окисления циклогексена до *транс*-1,2-циклогександиола с использованием паратолуолсульфоновой кислоты (*p*-TsOH) в качестве катализатора и пероксида водорода в качестве окислителя в двухфазной системе (рисунок 17). Этот метод позволяет достичь выхода реакции 97.9%.

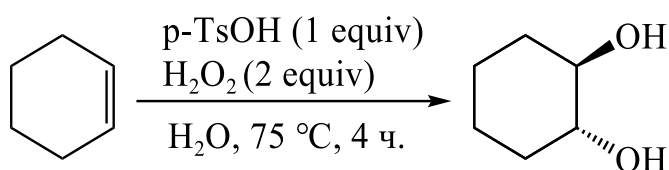


Рисунок 17 – Образование *транс*-1,2-циклогександиола

Толуолсульфоновая кислота окисляется перекисью водорода с образованием фрагмента персульфоновой кислоты, который вступает в реакцию с олефином, действуя также как реагент для фазового перехода. Общая реакция протекает в несколько последовательных стадий: образование эпоксида и раскрытие эпоксидного кольца с образованием конечного диола.

В источнике [11] *транс*-1,2-циклогександиол получают из циклогексена превращением его в *транс*-2-бромциклогексанол – взаимодействием циклогексена с *N*-бромсукцинимидом в 50 % водном растворе тетрагидрофурана (рисунок 18).

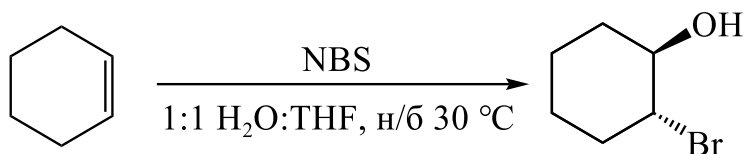


Рисунок – 18 Образование *транс*-2-бромциклогексанола

Обработка *транс*-2-бромциклогексанола основанием приводит к образованию ОЦГ в результате внутримолекулярного процесса нуклеофильного замещения (рисунок 19).

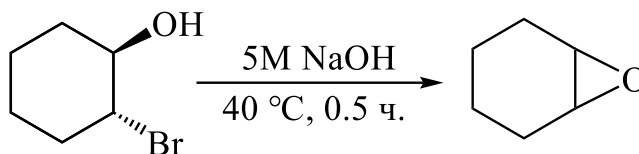


Рисунок 19 – Образование ОЦГ

В дальнейшем проводят гидролиз ОЦГ (рисунок 20) катализируемый 10 % раствором H_2SO_4 с образованием *транс*-1,2-циклогександиола.

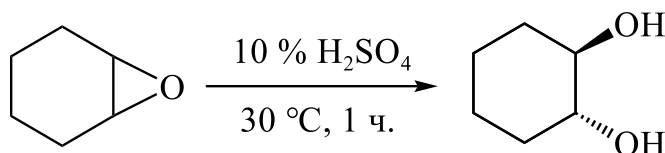


Рисунок 20 – Гидролиз ОЦГ

В источнике [12] показан метод синтеза *транс*-1,2-циклогександиола пинаколиновой конденсацией диальдегида (рисунок 21). Данный процесс протекает в присутствии трибутилстаннана (Bu_3SnH), который используется качестве радикального реагента и восстановителя.

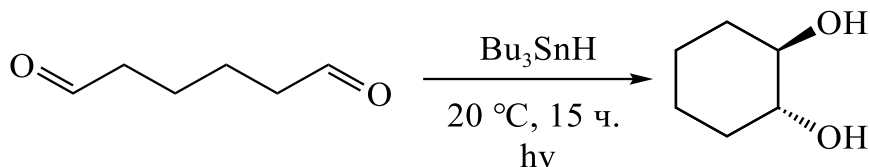


Рисунок 21 – Пинаколиновая конденсация диальдегида

В источнике [13] показан метод синтеза *транс*-1,2-циклогександиола гидрированием пирокатехина (1,2-дигидроксибензола) на никелевом катализаторе при температуре в 50 °С и давлении водорода 5 атм. (рисунок 22). В процессе реакции образуются два промежуточных продукта гидрирования — циклогексанон и 2-оксициклогексанон. Продуктами реакции являются циклогексанол и соответствующий диол. Реакция протекает по последовательно-параллельной схеме с ингибированием субстратом и продуктами гидрирования.

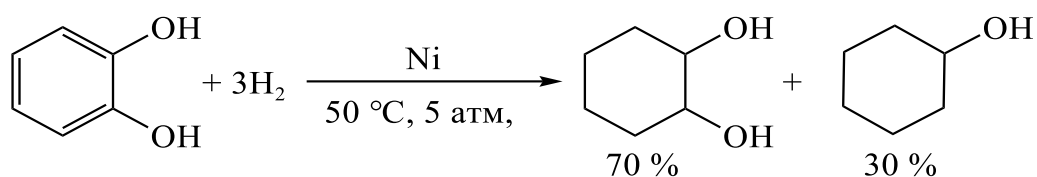


Рисунок 22 – Гидрирование пирокатехина

Также возможно провести гидрирование пирокатехина и использованием никеля Ренея [14]. Пирокатехин подвергался гидрогенизации в растворе этанола при температуре 140 – 160 °С и атмосферном давлении в присутствии никеля Ренея. Для полного гидрирования требовалось от шести до девяти часов. Продуктами реакции являлись *цис*- и *транс*-изомеры циклогександиола в соотношении представленных на рисунке 23.

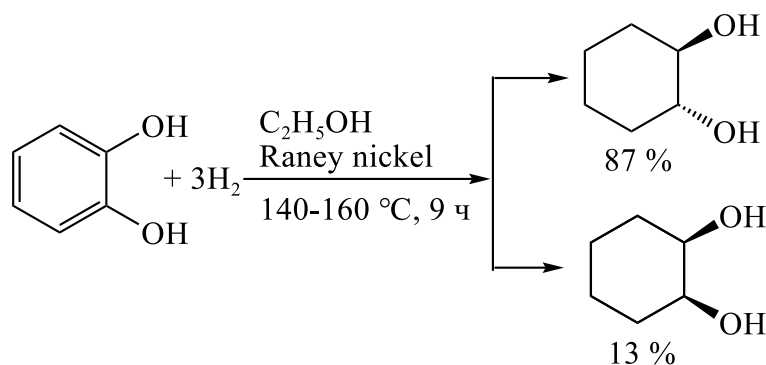


Рисунок 23 – Гидрирование пирокатехина на никеле Ренея

Также *транс*-1,2-циклогександиол можно получить в результате реакции Прево [15]. Реакция Прево — одна из полезных реакций для получения *транс*-вицинальных диолов из алкенов. Французский химик Шарль Прево первым сообщил об этой реакции в 1933 году. Эта реакция также известна как *транс*-дигидроксилирование Прево или *анти*-гидроксилирование Прево, поскольку две гидроксильные группы присоединяются к противоположным сторонам двойных связей алкенов.

Йод сначала присоединяется к двойной связи алкена с образованием катиона йодония, аналогично бромированию алкена. Затем ацетатный (или бензоатный) ион нуклеофильно атакует йодониевый катион с образованием *транс*- α -иодацетата, который немедленно теряет α -йод с образованием диоксоанильного карбокатиона. Этот карбокатион дополнительно подвергается воздействию второго ацетат-аниона с образованием *транс*-1,2-диацетата. Наконец, *транс*-1,2-диацетат при гидролизе или восстановлении дает *транс*-1,2-диол (рисунок 24).

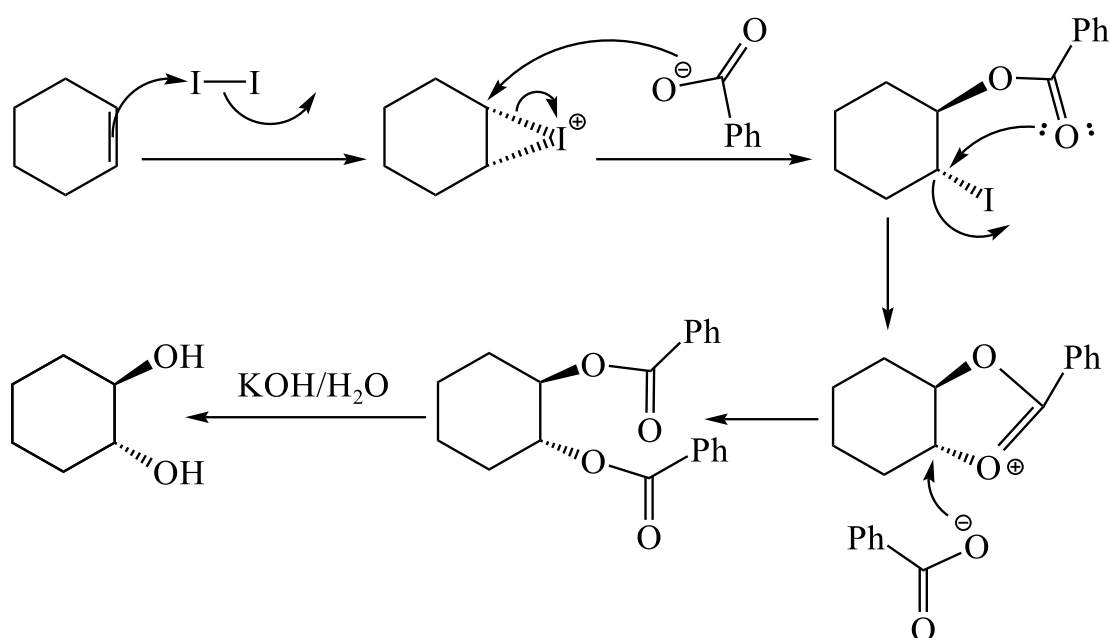


Рисунок 24 – *транс*-Дигидроксилирование Прево

Следовательно, при использовании реакции Прево образуются только *транс*-диолы. Если мы хотим получить *цис*-диолы из алкена, существует другая реакция, известная как *цис*-дигидроксилирование Вудворда [16].

Реакция гидроксилирования по Вудворду — это модификация реакции гидроксилирования по Прево, которая заключается в обработке алкенов йодом и ацетатом серебра в присутствии воды с образованием *цис*-диолов или *цис*-гликолей. Механизм первых стадий, как по Прево, так и по Вудворду одинаков, вплоть до реакции замещения с образованием пятичленного циклического промежуточного продукта (рисунок 25).

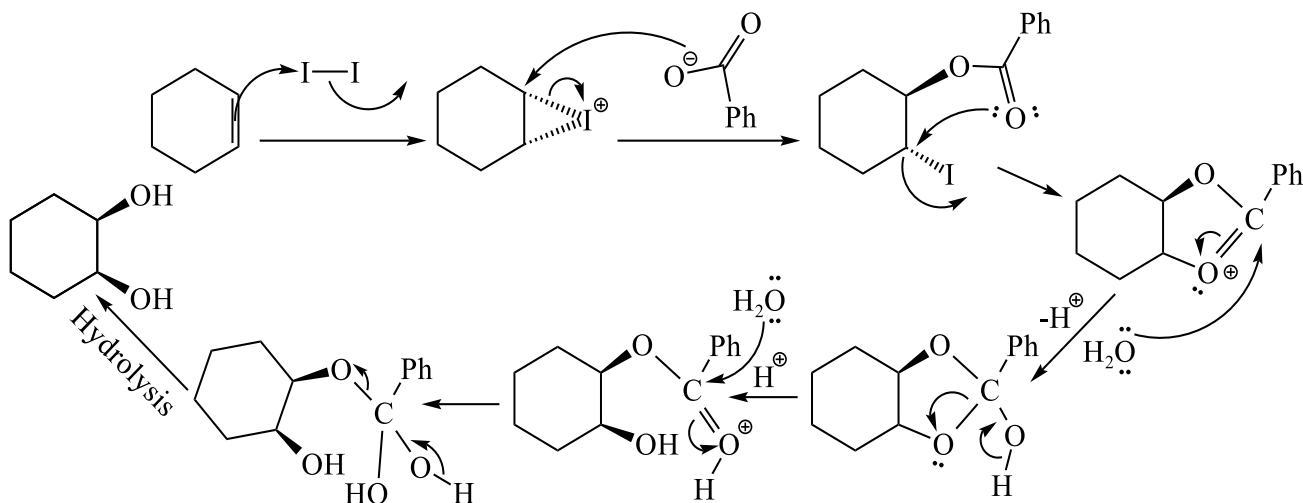


Рисунок 25 – *цис*-Дигидроксилирование Вудворда

Теперь здесь проявляется основное различие (рисунок 25). В случае реакции Вудворда вода действует как нуклеофил и присоединяется к частично положительному атому углерода пятичленного промежуточного соединения, так, что кольцо размыкается. Принимая во внимание, что в реакции Прево ацетат-ионы или бензоат-ионы открывают промежуточное звено с пятичленным кольцом. Таким образом, реакции по Вудворду дают возможность стереоселективно получать только *цис*-диолы.

«В работе говорится, что некоторые соли и оксиды переходных металлов в высших степенях окисления являются эффективными реагентами *син*-гидроксилирования двойной связи алкена, когда обе гидроксильные группы присоединяются с одной и той же стороны двойной связи. Окисление алкенов перманганатом калия – один из старейших методов *син*-гидроксилирования двойной связи – продолжает широко использоваться в органическом синтезе» [17].

«Этот метод в дальнейшем получил развитие в работах русского ученого Е.Е. Вагнера, поэтому *син*-гидроксилирование алкенов под действием раствора перманганата калия носит название реакции Вагнера (рисунок 26). Перманганат калия является сильным окислителем, способным не только гидроксилировать двойную связь, но и расщеплять образующийся вицинальный диол. Для того, чтобы по возможности избежать дальнейшего расщепления гликолей, необходимо тщательно контролировать условия реакции. Выходы гликолей при этом обычно невелики (30–60%). Наилучшие результаты достигаются при гидроксилировании алкенов в слабощелочной среде (pH~8–9) при 0–5 °С разбавленным 1%-ным водным раствором KMnO_4 » [17].

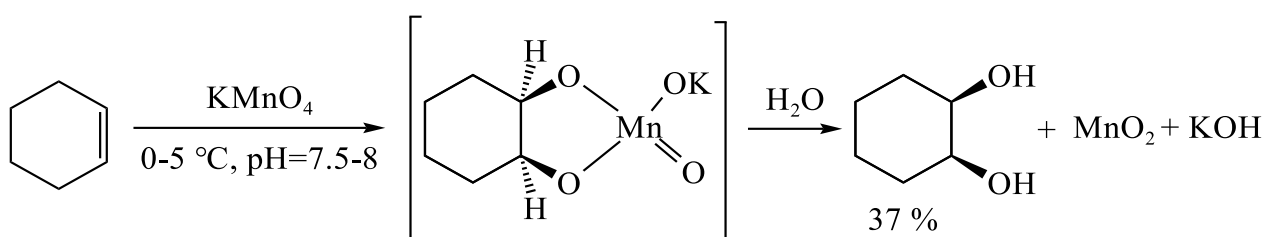


Рисунок 26 – Реакция Вагнера

Первоначально при окислении циклогексена перманганатом калия образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизуеться до *цис*-1,2-циклогександиола (рисунок 26).

«Так же известен другой метод *син*-гидроксилирования алкенов при помощи тетраоксида осмия OsO_4 (рисунок 27). В ходе реакции тетраоксида осмия с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты – осмат, который легко может быть изолирован в индивидуальном виде. Присоединение OsO_4 к двойной связи заметно ускоряется в растворе в пиридине. Разложение осматов до vicинальных гликолей достигается действием водного раствора гидросульфита натрия или сероводородом» [18].

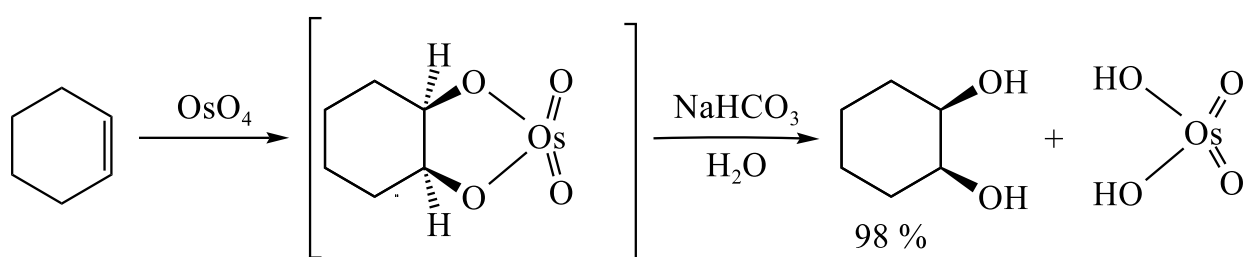


Рисунок 27 – *син*-Гидроксилирование циклогексена под действием OsO_4

Выходы продуктов при использовании данного метода *син*-гидроксилирования тетраоксидом осмия намного выше, чем при использовании метода Е.Е. Вагнера и достигают 98 %. Также большим плюсом использования данного метода является то, что в реакционной смеси отсутствуют продукты окислительного расщепления алкенов, свойственных окислению перманганатом калия.

В источнике [19] представлена новая методика селективного окисления *транс*-1,2-ЦГД до соответствующего 1,2-дикетона 30%-ной перекисью водорода в водном растворе ацетонитрила при кипячении в присутствии каталитических количеств гидротрибромид N-метилпирролидин-2-она (МРНТ). Главным преимуществом данного метода являются большие выходы реакции до 91 % (рисунок 28).

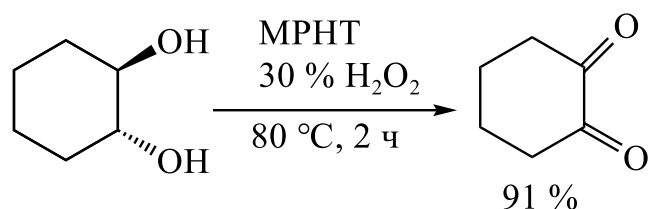


Рисунок 28 – Окисление *транс*-1,2-ЦГД

В статье [20] представлена методика эффективного галогенирования *транс*-1,2-циклогександиола в соответствующий хлорид (рисунок 29). Это можно осуществить при комнатной температуре в метилхлориде с использованием 2,4,6-трихлор[1,3,5]триазина и *N,N*-диметилформамида.

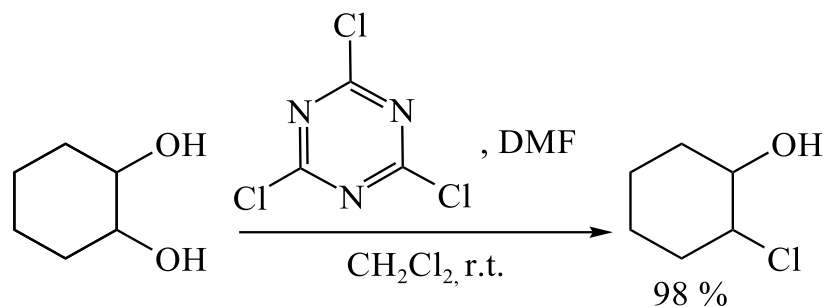


Рисунок 29 – Галогенирование ЦГД

В статье [21] описан высокоэффективный метод синтеза индолов из анилинов и диолов с использованием доступного и простого в работе катализатора Ni/SiO–Al₂O₃ в присутствии *p*-TsOH (рисунок 30).

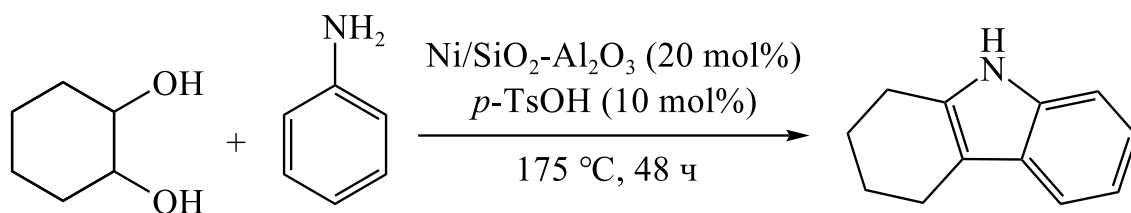


Рисунок 30 – Образование индола

Смесь диола, *p*-TsOH, катализатора Ni/SiO–Al₂O₃, а также анилина перемешивают в колбе при 175 °С в течении двух суток. После реакцию смесь разбавляют этилацетатом фильтруют от катализатора и концентрируют. В дальнейшем смесь разделяют методом флеш-хроматографии с получением уже готового продукта с выходом 60–70 %.

В источнике [22], описан метод окисления ЦГД известный как реакция Малапрада – селективное окисление йодной кислотой органических соединений с вицинальными гидроксильными группами. Реакция протекает с разрывом связи между соседними гидроксилсодержащими атомами углерода с образованием адипальдегида (рисунок 31).

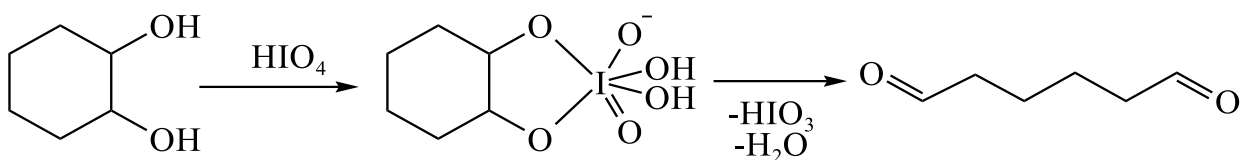


Рисунок 31 – Образование адипальдегида

В патенте [23] говорится о способе получения адипиновой кислоты окислением ЦГД в присутствии гетерогенного катализатора (рисунок 32).

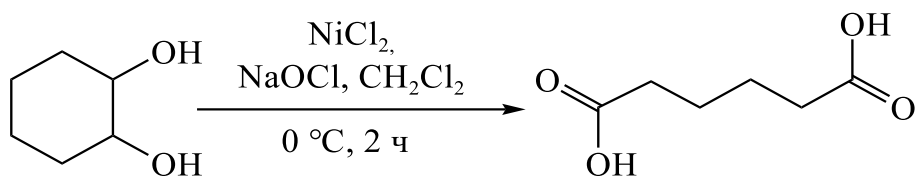


Рисунок 32 – Получение адипиновой кислоты окислением циклогександиола-1,2

При взаимодействии коммерческого отбеливателя (~5% водного раствора гипохлорита натрия) и хлорида никеля (II) образуется нерастворимая форма никеля – гидроксид оксида никеля. Этот катализатор отличается большой удельной площадью поверхности и является полезным гетерогенным

катализатором для окисления многих органических соединений. При синтезе была взята смесь диастереомеров ЦГД. В результате разрыва С–С связи была получена R, ω-дикарбоновая кислота с высоким выходом 90 %.

В статье [24] представлена методика получения хиноксалина взаимодействием *орто*-фенилендиамина с *транс*-1,2-ЦГД в присутствии рутениевого катализатора совместно с КОН в диглиме. Продолжительность реакции 20 часов при комнатной температуре, выход до 84 %.

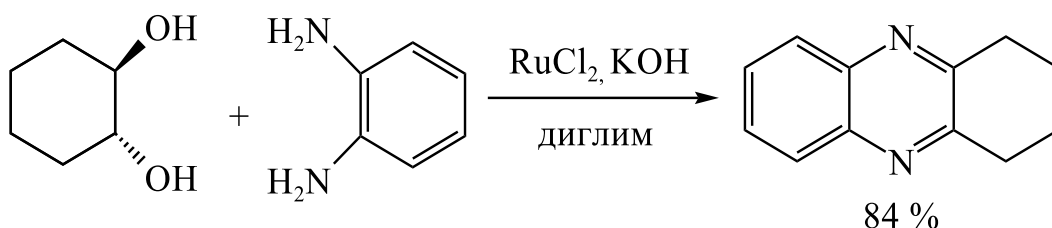


Рисунок 33 – Получение хиноксалина

В патенте [25] представлена методика по синтезу цикlopентен–1–карбальдегида из циклогександиола.

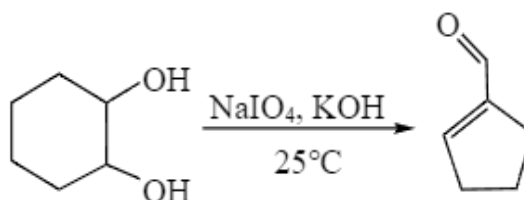


Рисунок 34 – Образование цикlopентен–1–карбальдегида

Раствор 1,2-циклогександиола в этаноле добавляют к водному раствору периодата натрия. Далее смесь перемешивается при комнатной температуре в течении часа, после к реакционной смеси добавляется основание. Далее смесь экстрагируют этиловым эфиром, растворитель удаляется с получением цикlopентен-1-карбальдегида в виде желтого масла с выходом 88 %.

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

«В процессе исследования методов получения 1,3-диоксоланов и их производных было установлено, что большинство прямых синтезов базируется на конденсации гликолей с карбонильными соединениями. Исключением являются лишь реакции с использованием этиленоксида и ацетилена» [26]. Для достижения максимальной эффективности процесса важным является применение кислотного катализатора. В роли карбонильных компонентов обычно выступают альдегиды и кетоны. Вторым реагентом представлен 1,2-гликолями, так и их приближенными соединениями. В частности, использование α -оксикислот позволяет синтезировать 1,3-диоксоланоны-4.

Общий метод синтеза 1,3-диоксоланов можно описать следующей схемой (рисунок 35):

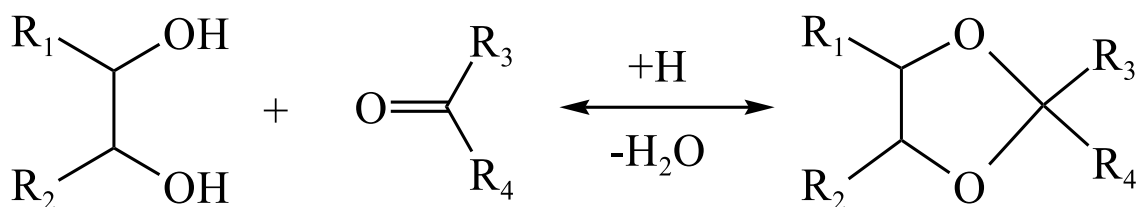


Рисунок 35 – Реакция образования 1,3-диоксоланов в общем виде

«На первой стадии реакции, катализируемой кислотой, происходит образование полуацетала как промежуточного соединения. Важно отметить, что данная реакция является равновесной. Для смещения равновесия реакции между ацеталем и продуктами ее гидролиза в сторону образования циклической ацетали необходимо удалять образующуюся воду из реакционной смеси. Существует несколько методов удаления воды, среди которых особое место занимают дегидратирующие агенты. Интересно отметить, что некоторые

вещества способны выполнять двойную функцию в процессе синтеза 1,3-диоксоланов: они действуют одновременно как катализатор и как водоотнимающий агент. В качестве примера можно привести монобутилтрихлорид олова (BuSnCl_3), который успешно применяется при синтезе 2-алкил-1,3-диоксоланов» [26]. «Такой подход позволяет оптимизировать процесс синтеза и повысить эффективность реакции. В статье [27] в качестве альтернативного эффективного водоотнимающего агента для реакции ацетализации применяется триметилортоформиат ($\text{CH}(\text{OMe})_3$)» [26]. «Его добавление в реакционную смесь обеспечивает полное связывание воды, образующейся в ходе конденсации, что способствует увеличению выхода целевого продукта. Кроме того, в процессе реакции триметилортоформиат превращается в метилформиат и метанол. Аналогичным действием обладает гидрохлорид этилового эфира ацетимидовой кислоты (этилацетимидата гидрохлорид) при синтезе 2,2-диметил-1,3-диоксацикланов с образованием этилформиата и гидрохлорида аммония» [28]. «Среди дегидратирующих агентов наиболее экономичным вариантом является использование хлорида кальция (CaCl_2) и безводного сульфата кальция (CaSO_4)» [30]. «Однако их существенным недостатком является низкая скорость сушки жидкости, что существенно замедляет протекание реакции. Для увеличения скорости и выхода данных реакций используют добавление кислотных катализаторов, например фосфорной кислоты при синтезе 2-пропил-1,3-диоксолана [31], при этом выход реакции достигает 80-85 %. Также на практике используют применение различных растворителей способных как вытеснять воду, так и образовывать с ней азеотропные смеси, что позволяет во время синтеза проводить параллельно ее отгонку. Примерами таких растворителей могут быть дихлорметан [29], диэтиловый эфир [32, 33], бензол [34] и др.» [34].

«Однако, при синтезе циклических ацеталей самым оптимальным, как упоминалось выше, является использование кислотных катализаторов, таких как кислоты Льюиса, цеолиты, минеральные кислоты, катиониты, диоксид

серы и т.д. это приводит не только к получению оптимальных выходов, но и к упрощению способа получения циклических ацеталей» [35].

«Наиболее распространенными и недорогими катализаторами часто служат серная соляная и фосфорные кислоты [35-37, 31, 34]». Применение соляной кислоты в качестве катализатора является неэффективным решением, так как она вносит воду в реакционную смесь, что существенно замедляет протекание реакции. В свою очередь, использование соляной кислоты вносит в синтез свои трудности так как она является летучим соединением. «В источниках [38,39] говорится о применении сиропообразной фосфорной кислоты. Применение ее в большинстве случаев приводит к получению более чистого продукта не содержащего примеси с одновременным улучшением выхода» [38,39].

«Температура реакционной смеси при получении 1,3-диоксоланов тоже имеет немаловажное значение в зависимости от использования карбонильного соединения (альдегид или кетон). Особенности проведения реакции зависят от структуры используемых карбонильных соединений. Для низкомолекулярных альдегидов нагревание не требуется, в то время как при работе с более тяжелыми и разветвленными карбонильными соединениями необходимо повышать температуру процесса. В случае высших карбонильных соединений применяется методика нагревания с обратным холодильником, после чего выполняется перегонка реакционной смеси» [40]. «Так в работе, при получении 2-изопропил-1,3-диоксолана использовалась смесь пропандиола-1,3, изобутиральдегида, бензола и кислотного катализатора в колбе с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка при температуре 121°C был получен продукт с выходом 92 %» [40]. «По данным патента [41], проведение реакции гликолей с альдегидами в среде инертного растворителя с добавлением кислотного катализатора обеспечивает эффективное получение 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана (рисунок 36). Образующаяся вода в ходе реакции удаляется путем азеотропной перегонки. В роли катализаторов данных реакций предпочтительно используют серную кислоту,

Авторы одного из исследований [42] разработали инновационный метод синтеза 1,3-диоксоланов, основанный на применении микроволнового излучения продолжительностью всего 2 минуты (рисунок 38). А также с использованием нескольких видов кислых катализаторов в том числе п-толуолсульфоновой кислоты. Данный подход продемонстрировал высокую эффективность процесса, обеспечив впечатляющий выход целевых продуктов в диапазоне 70–96 % (таблица 1).

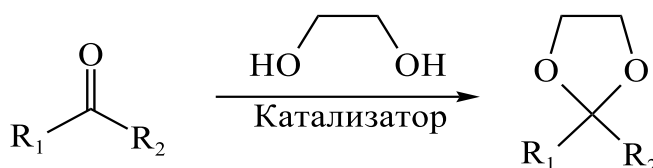


Рисунок 38 – Общая схема образования 1,3-диоксоланов катализируемая микроволновым излучением

Реакции проводились в проточном реакторе с катализатором, нагреваемым микроволновым излучением (таблица 1).

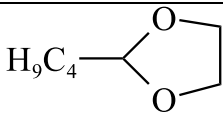
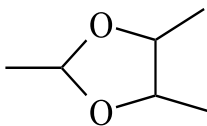
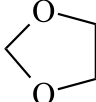
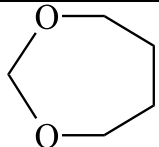
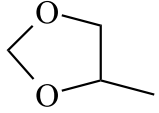
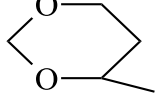
Таблица 1 – Выходы 1,3-диоксоланов в зависимости от вида заместителя и катализатора [43]

Исходный альдегид	Выход 1,3-диоксоланов		
	<i>n</i> -ТСК	FeCl ₃	Al ₂ O ₃
3-фенилпропаналь	96	96	73
Гептаналь	82	75	89
Бензальдегид	89	94	90
<i>o</i> -метоксибензальдегид	87	90	94
<i>n</i> -нитробензальдегид	97	81	93
<i>n</i> -хлорбензальдегид	95	95	90

«В исследовании представлена эффективность газообразного диоксида серы (SO₂) в качестве катализатора. Введение SO₂ в реакционную массу осуществляется путём барботирования газа. Как показывает практика, этот катализатор обеспечивает более высокую скорость реакции синтеза

циклических ацеталей и лучший выход продукта по сравнению с альтернативными катализаторами (см. табл. 2)» [44].

Таблица 2 – Выходы полученных ацеталей катализируемые диоксидом серы [44]

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

С практической точки зрения применение данного катализатора вызывает определенные сомнения в его перспективности. Основная причина заключается в необходимости создания комплексной технологической линии, включающей специализированные барботажные колонны и системы для улавливания диоксида серы. Такое усложнение аппаратного оформления существенно осложняет производственный процесс и снижает его эффективность.

«Существует множество различных катализаторов, которые характеризуются индивидуальными специфическими свойствами, но, как правило, они мало изучены и исследованы в лабораторных условиях» [44].

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

«В процессе синтеза циклических ацеталей кетоны, как правило, не проявляют такой высокой реакционной способности, как альдегиды. Среди кетонов, которые применяют в этих реакциях, наиболее распространён ацетон. Его удобство заключается ещё и в том, что он может выступать в роли растворителя. Кроме ацетона, в синтезе используют и другие кетоны, например, циклогексанон, циклопентанон и пентан-3-он. Все перечисленные кетоны характеризуются симметричной структурой, что предотвращает образование диастереомеров 1,3-диоксолана в ходе реакции [45]. Однако при проведении асимметричного синтеза использование несимметричных кетонов может привести к появлению диастереомеров, если один из них имеет высокую селективность» [45].

«Ранее описанные катализаторы успешно применяются для синтеза 1,3-диоксоланов из кетонов и 1,2-диолов. В качестве примера можно привести реакцию этиленгликоля с различными кетонами: ацетоном, метилэтилкетон и гептан-4-оном. При использовании в качестве катализатора 0,25-1% серной или соляной кислоты образуются соответствующие 2,2-диалкил-1,3-диоксоланы с выходами 8, 15 и 30 % соответственно. Примечательно, что присутствие дегидратирующих агентов в реакционной смеси позволяет существенно повысить процент выхода продуктов.

В результате реакции бутандиола-2,3 с диацетилом в присутствии минеральных кислот (серной или соляной) происходит образование двух соединений» [46,47]. Их строение наглядно представлено на рисунке 39.

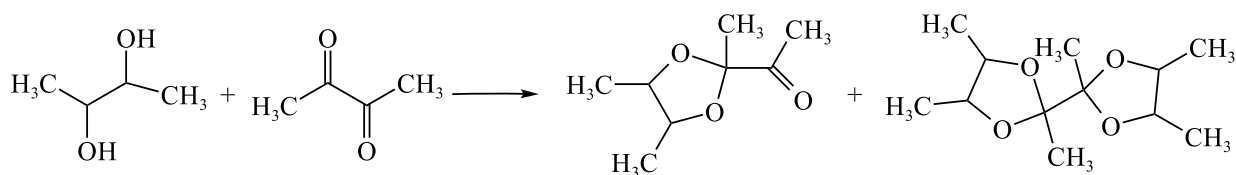


Рисунок 39 – Взаимодействие бутандиола-1,3 с диацетилом

При реакции диацетила с этиленгликолем возможно получение как моно-, так и дициклического кеталей (рисунок 40). Выбор конкретного продукта зависит от используемого конденсирующего агента, серной кислоты или пятиокиси фосфора [48].

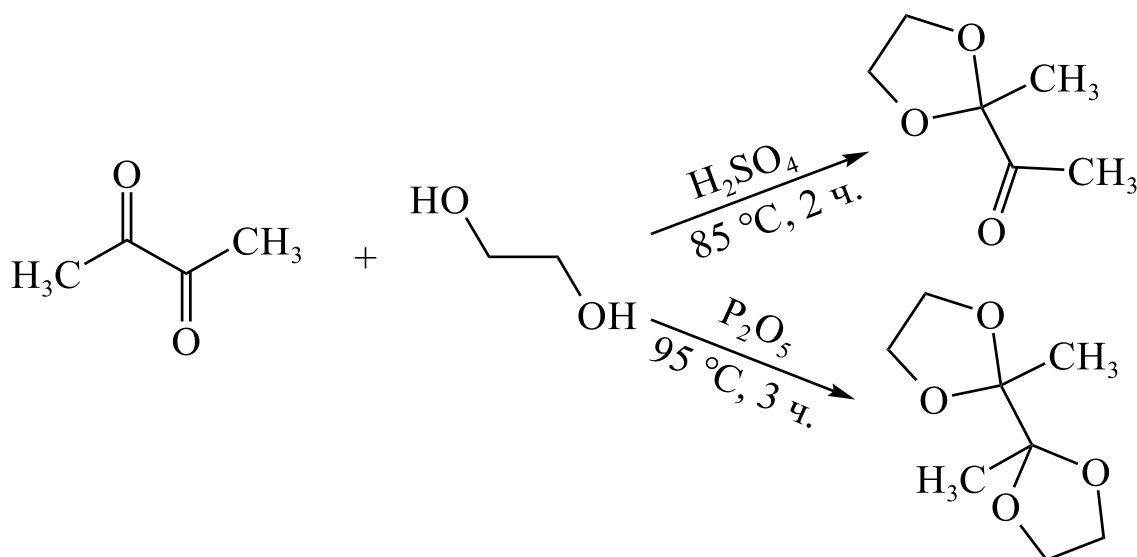


Рисунок 40 – Варианты взаимодействий диацетила с этиленгликолем

«Использование пятиокиси фосфора даёт возможность ацетону взаимодействовать не только с различными гликолями, но и с сахарами, при этом обеспечивая высокий выход 1,3-диоксоланов» [49].

«В статье [50] описан метод синтеза циклических кеталей взаимодействием ацетоуксусного эфира с избытком гликолей (соотношение 1 : 1,1 моль соответственно), где R = H или CH₃ с выходом около 87 % (рисунок 41)» [50].

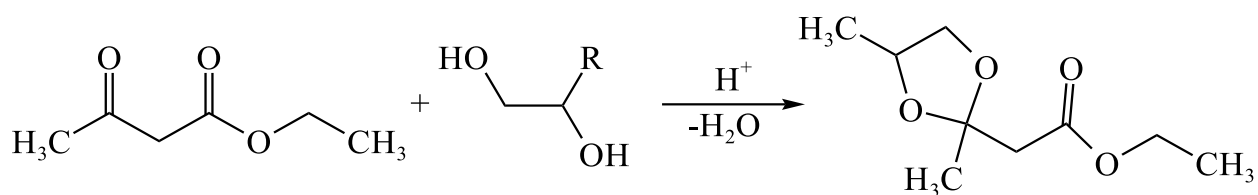


Рисунок 41 – Получение циклической кетали из ацетоуксусного эфира

«В процессе реакции проводится азеотропная отгонка образующейся воды с использованием бензолсульфокислоты или *n*-толуолсульфокислоты при температуре 99,5 – 101,0 °С» [50] .

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

«В ходе исследования свойств оксидов этилена было выявлено, что эти соединения вступают в реакцию с альдегидами и кетонами в присутствии хлоридов металлов. Это приводит к образованию 1,3-диоксоланов, но с невысокими выходами от 22 % до 32 %. С течением времени метод проведения этой реакции значительно улучшился. Были подобраны оптимальные условия, выбраны различные катализаторы и определены концентрации реагентов, что позволило существенно увеличить выходы продуктов до 80–90 %» [51].

Подобные реакции в общем виде можно записать так:

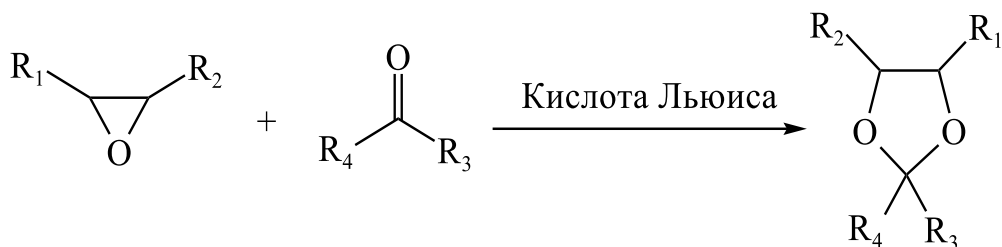


Рисунок 42 – Общая реакция получения циклических ацеталей взаимодействием α -окисей

«Для активации трансформации часто применяют различные кислоты

Льюиса в качестве катализаторов. Среди них можно выделить:

- трифторметасульфонат меди (II) $((\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Cu})$ [52];
- хлорид цинка (II) (ZnCl_2) [53];
- хлорид олова (II) (SnCl_2) [54];
- комплекс трифторида бора с диэтиловым эфиром $(\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ [55,56].

Также известно использование кислот Бренстеда для катализа этого процесса» [57].

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

«В работах [58, 59] описано получение линейных ацеталей путём взаимодействия ацетилена с одноатомными спиртами в присутствии катализатора — соли ртути (II) и серной кислоты. Этот метод также применялся в статье [60] для синтеза циклических ацеталей из ацетилена и гликолей. Для получения диоксоланов с выходом более 75 % используются эффективные катализаторы — трифторид бора и ртутные соединения» [61–66].

«Существует предположение, что данная реакция протекает через промежуточное образование β -оксиэтилвинилового эфира [60]. Затем, в присутствии серной или бромоводородной кислот, этот эфир быстро перегруппировывается, образуя 2-метил-1,3-диоксолан с выходом до 90 %» [67].

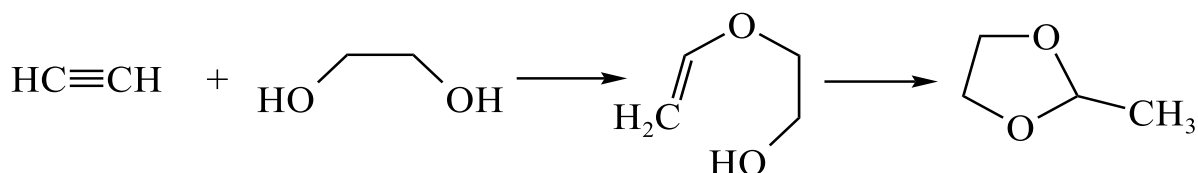


Рисунок 43 – Синтез диоксолана взаимодействием ацетилена и 1,2-гликоля

2 Результаты и обсуждения

2.1 Исследование составов образцов спиртовых фракций производств капролактама, а также продуктов их вторичных превращений

Ни одно предприятие по производству капролактама не обходится без стадии выделения спиртовой фракции, представляющей собой смесь спиртов (в основном амиловый спирт) и других органических веществ, образующихся в результате жидкофазного процесса окисления циклогексана при производстве циклогексанона. На рисунке 44 представлена классическая схема ректификации технологии ГИАП по разделению продуктов окисления циклогексана, а также выделению СФПК работающая на «ПАО КуйбышевАзот».

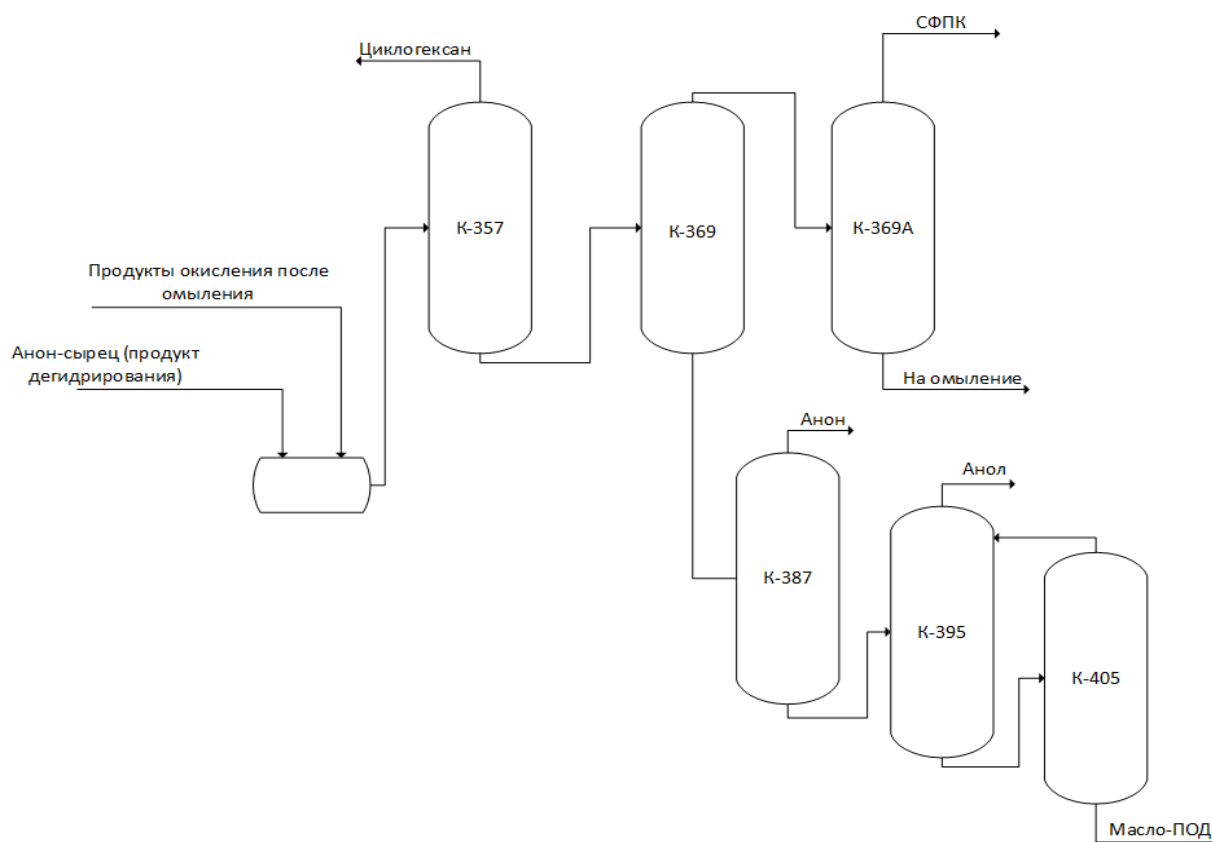


Рисунок 44 – Схема выделения СФПК

Забегая вперед, можно сказать, что в ходе исследований помимо общеизвестных компонентов СФПК таких как: циклогексан, амиловый, изоамиловый, бутиловый, изопропиловый, изобутиловый спирты, гептаноны, циклопентанол, циклогексенон, циклопентанон, анон, анол, циклогександион, этилциклогексиловый эфир и ряда других кислородсодержащих компонентов, было обнаружено другое мало описанное вещество по данной теме – 7-оксабицикло[4.1.0]гептан он же оксид циклогексена представляющий собой интерес как сырье для синтеза других полезных веществ.

В таблице 3 представлены образцы спиртовых фракций «ПАО КуйбышевАзот» разных лет отбора, так же для сравнения составов на анализ была представлена проба СФПК «ОХК ЩекиноАзот».

Таблица 3 – Образцы СФПК, погонов и кубовых частей колонн

№ образца	Наименование	Предприятие	Год отбора
1	СФПК	ОХК «ЩекиноАзот»	2013
2	СФПК	ПАО «КуйбышевАзот»	2015
3	СФПК	ПАО «КуйбышевАзот»	2022
4	Дистиллят колонны К-369А по выделению СФПК цеха № 22	ПАО «КуйбышевАзот»	2023
5	Кубовая жидкость колонны К-357 по упариванию СФПК цеха №35	ПАО «КуйбышевАзот»	2023

2.1.1 Подбор условий разделения основных компонентов образцов СФПК

Изначально с исследуемыми образцами был проведен хроматографический анализ согласно техническому условию «ПАО КуйбышевАзот». Для этого использовался хроматограф с трехметровой насадочной колонкой заполненной 20 % Carbowax 20M на хроматоне. Газ носитель – гелий; температура колонки 110 °С. Расчет содержаний компонентов в смеси производился методом внутренней нормализации площадей пиков хроматограммы.

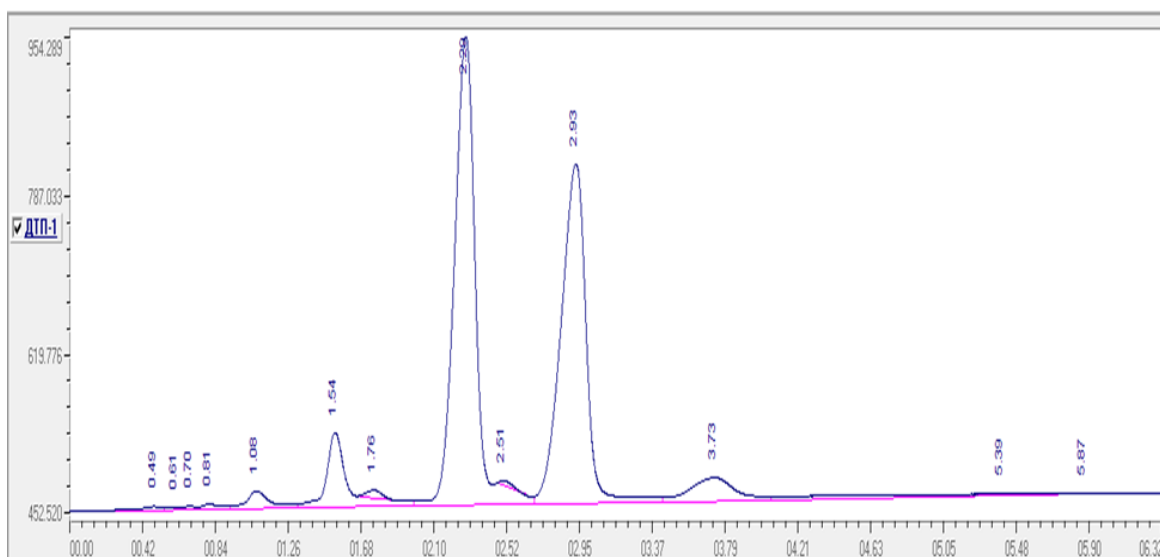


Рисунок 45 – Хроматограмма дистиллята колонны К-369А на хроматографе с катарометром

Исходя из хроматограммы (рисунок 45), было определено, что использование насадочных колонок мало эффективно и нецелесообразно, так как данный метод не позволяет полностью разделить пики хроматограммы сложных много компонентных смесей тем самым полученные результаты не будут соответствовать достоверному содержанию проб.

В следующем были определены условия разделения компонентов смесей СФПК с использованием капиллярной кварцевой колонки типа Carbowax-20M, оснащенной пламенно-ионизационным детектором, который обладает высокой чувствительностью к низким концентрациям анализируемых веществ по сравнению с катарометром.

Газ носитель – гелий.

Колонка: капиллярная кварцевая, заполненная полярным сорбентом (полиэтиленгликоль). Основные параметры колонки: длина 50 м, внутренний диаметр 0,2 мм, толщина пленки сорбента 0,4 мкм.

В таблице 4 представлен режим работы хроматографа.

Таблица 4 – Режим работы хроматографа с капиллярной колонкой и ПИД.

Температура колонки	Начальная 50 °С, затем подъем со скоростью 5°/мин до 240 °С
Температура детектора	260 °С
Температура испарителя	260 °С
Скорость подачи газа-носителя	10 мл/мин
Скорость подачи воздуха	600 мл/мин
Скорость подачи водорода	60 мл/мин
Давление	2,3 атм

Поскольку компоненты СФПК имеют широкий диапазон температур кипения, и многие вещества имеют температуры кипения близкие по значению, анализ проводился в режиме программирования с увеличением температуры колонки на 5 °С в минуту. Это позволяет полностью разделить пики сложных многокомпонентных смесей за относительно короткое время анализа в 20 минут (см. рисунок 47).

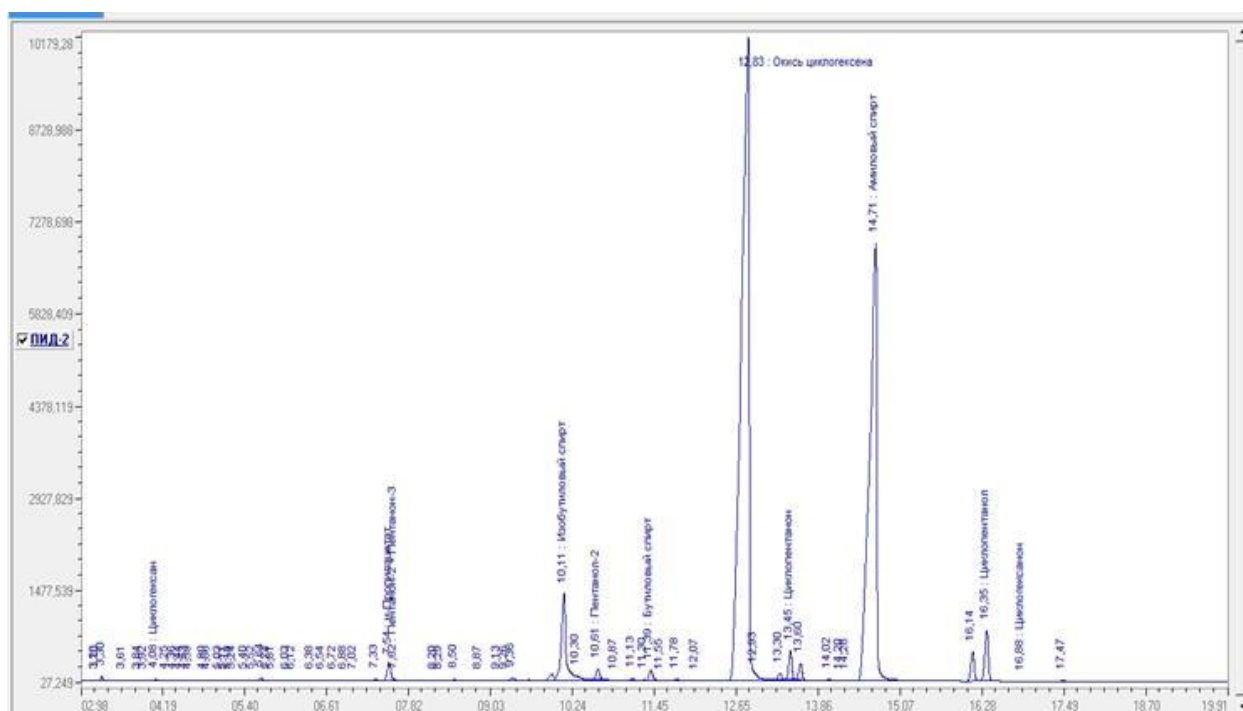


Рисунок 46 – Хроматограмма дистиллята колонны К-369А на капиллярной колонке с ПИД

Для анализа более тяжелокипящих веществ входящих как в состав СФПК, так и веществ получаемых в результате вторичных превращений компонентов смеси спиртовой фракции был разработан метод их анализа на неполярной колонке заполненной полидиметилсилоксаном (таблица 4), что позволяет существенно сократить время их анализа (рисунок 47).

Газ носитель – гелий.

Колонка: капиллярная кварцевая, заполненная неполярным сорбентом ПДМС. Основные параметры колонки: длина 25 м, внутренний диаметр 0,3 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Таблица 5 – Режим работы хроматографа, колонкой заполненной ПДМС.

Температура колонки	Начальная 110 °С, затем подъем со скоростью 10°/мин до 250 °С
Температура детектора	310 °С
Температура испарителя	310 °С
Скорость подачи газа-носителя	10 мл/мин
Скорость подачи воздуха	600 мл/мин
Скорость подачи водорода	60 мл/мин
Давление	2,3 атм

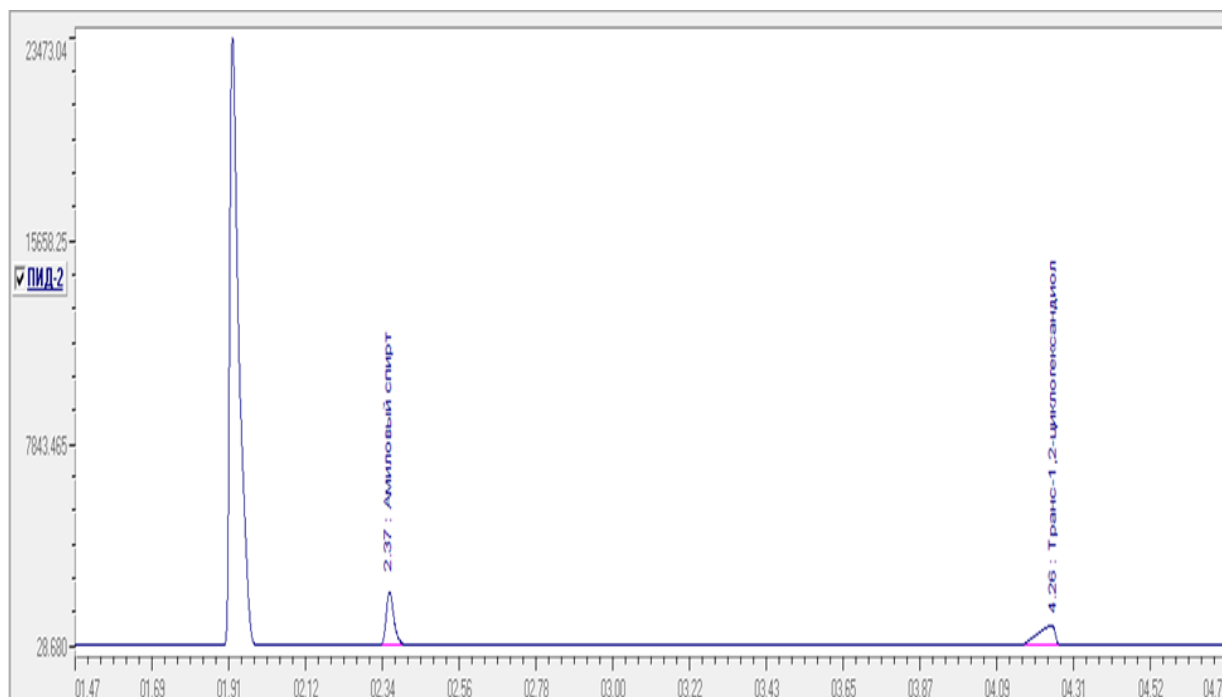


Рисунок 47 – Хроматограмма смеси амилового спирта с транс-1,2-ЦГД в этаноле (первый пик) на колонке с ПДМС

2.1.2 Идентификация пиков компонентов СФПК

После разработки метода и выбора оптимальных условий хроматографического анализа были идентифицированы пики компонентов проб СФПК, представленных на анализ, примеси и микропримеси. Для этого проводился:

- расчет линейных индексов удерживания пиков компонентов исследуемой смеси и сравнение их значений с литературными базами данных NIST. Однако идентификация веществ при помощи индексов удерживания неточна и требует проверки и уточнения их другими независимыми методами анализа;
- был проведен хроматомасс – спектрометрический анализ исследуемых проб СФПК, что позволяет более точно определить качественный состав смеси компонентов. Также характеристики ионов в масс-спектре компонентов аналогично сравнивались с литературными базами данных NIST. Анализы были выполнены на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu.;
- для дополнительной верификации результатов использовался метод внешнего стандарта. В рамках этого метода проводились хроматографические анализы чистых веществ, которые предположительно входят в состав проб. В качестве эталонных веществ использовались общедоступные органические растворители и вещества, такие как циклогексан, бензол, циклогексен, ацетальдегид, циклогексано́л, циклопентанон, циклопентано́л, амиловый спирт, изобутиловый спирт, изоамиловый спирт и другие.

Применение комплексного подхода, включающего расчёт индексов удерживания, хроматомасс-спектрометрический анализ и метод внешнего стандарта, позволило достоверно идентифицировать компоненты в представленных на анализ пробах СФПК.

В таблице 6 представлены составы анализируемых образцов СФПК.

Таблица 6 – Составы образцов

№ образца (таблица 3)	Содержание, % масс				
	1	2	3	4	5
Циклогексан	0,87	0,35	0,11	0,27	0,14
Циклогексен	1,18	–	–	0,03	–
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	–	–	1,10	–	–
Метанол	0,08	0,04	0,10	0,04	–
Бензол	0,12	–	0,52	–	–
<i>н</i> -Пропилацетат	1,92	0,04	0,62	0,39	0,67
Пентанон-2	–	–	0,29	–	–
Бутанол-2	–	0,01	0,89	–	–
Пропанол-1	0,16	0,04	0,04	0,07	0,05
Толуол	0,07	–	0,14	0,20	0,03
Изобутиловый спирт	1,76	0,37	2,14	0,80	4,84
Гексаналь	–	0,18	0,09	–	–
Пентанол-2	0,39	0,56	0,79	0,65	0,51
Гептанон-4	–	0,28	0,06	–	–
Бутанол-1	0,76	2,37	1,73	2,19	0,46
Этилбензол	–	–	0,13	–	–
Гептанон-3	2,21	–	0,04	–	–
4-Метилпентан-2-ол	0,73	–	–	–	–
ОЦГ	14,52	0,12	29,65	46,33	55,26
Гептанон-2	–	–	0,11	–	–
Изоамиловый спирт	0,04	–	1,16	0,41	0,20
Циклопентанон	0,25	0,14	0,59	0,49	0,82
Пентанол-1	24,85	37,91	33,21	36,28	32,58
Циклопентанол	1,47	4,31	3,95	4,74	2,79
Циклогексанон	26,91	0,08	11,51	4,28	–
Гексанол-1	0,08	–	–	0,05	–
Циклогексанол	0,23	1,39	0,76	0,29	0,23
Циклогекс-2-ен-1-он	–	15,27	–	–	–
Циклогекс-2-ен-1-ол	–	1,15	–	–	–
<i>транс</i> -1,2-ЦГД	9,87	1,49	0,63	0,72	0,24

Таким образом, в ходе исследований, представленных на анализ образцов проб СФПК было обнаружено вещество ОЦГ. В некоторых образцах данное вещество содержится в довольно больших количествах, а именно в пробе кубовой жидкости колонны К-357 по упариванию СФПК цеха №35 ПАО «КуйбышевАзот», ОЦГ представляет собой интерес как сырье для получения *транс*-1,2-ЦГД. Далее представлены результаты экспериментов гидролиза ОЦГ в смеси СФПК

2.2 Гидролиз СФПК, получение *транс*-1,2-циклогександиола

Транс-1,2-циклогександиол является важным промежуточным продуктом при синтезе различных органических соединений и находит широкое применение в химической промышленности. Обширные научные исследования были направлены на изучение потенциала *транс*-1,2-ЦГД в биохимии, фармакологии и медицинской химии. В биохимии *транс*-1,2-ЦГД выступает в качестве субстрата для таких ферментов, как алкогольдегидрогеназа и альдегиддегидрогеназа. Его фармакологический потенциал изучался в связи с его противоопухолевыми, нейропротекторными и гепатопротекторными свойствами. Кроме того, *транс*-1,2-ЦГД служит ценным строительным блоком в медицинской химии для синтеза различных фармацевтических препаратов, в том числе противовоспалительных и противогрибковых средств. В фармакологии *транс*-1,2-ЦГД продемонстрировал ингибирующее действие на рост раковых клеток и нейропротекторные свойства. В медицинской химии он используется в качестве универсального строительного блока для фармацевтического синтеза, каждый из которых имеет свой особый механизм действия. Также *транс*-1,2-ЦГД находит широкое применение в синтезе стабилизаторов синтетических каучуков, душистых веществ, в желатинизации органических жидкостей.

«В ходе исследований была разработана методика получения *транс*-1,2-ЦГД гидролизом ОЦГ находящегося в составе СФПК до 56 % масс согласно данным анализов проб, представленных на исследование их состава. Как известно, гидролиз эпоксидов катализируется как кислотами, так и основаниями» [55]. Изначально в ходе эксперимента по получению *транс*-1,2-ЦГД для катализа реакции был использован 5%-й водный раствор соляной кислоты в соотношении с СФПК 1:1 (перемешивание на водяной бане). В ходе эксперимента было установлено, что конверсия ОЦГ близка к 100% уже через 20 минут после начала реакции. Выход *транс*-1,2-ЦГД на прореагировавший

ОЦГ равен 31 %. Такой низкий выход целевого продукта обусловлен тем, что гидролиз сопровождается побочным процессом, а именно образованием *транс*-пентоксициклогексанола-2 (вещество было идентифицировано, выделено и описано). Происходит это из-за параллельного взаимодействия амилового спирта с ОЦГ который также содержится в спиртовой фракции.

На рисунке 48 представлены пути превращения ОЦГ в смеси СФПК, катализируемые кислотой:

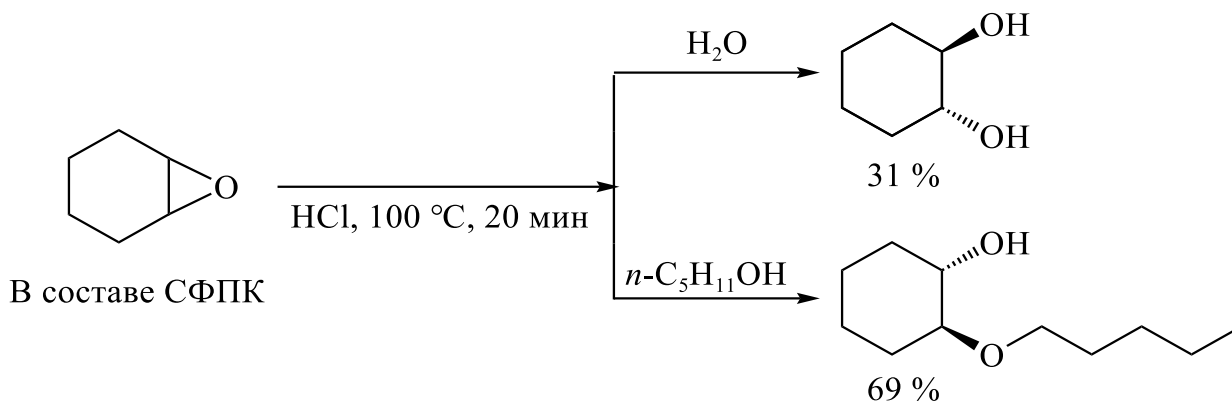


Рисунок 48 – Пути превращения ОЦГ в составе СФПК в присутствии кислоты

В дальнейшем было определено, что гидролиз ОЦГ может протекать и в отсутствии кислоты, время реакции увеличивается, а выход *транс*-1,2-ЦГД становится значительно больше (при тех же условиях что и указано выше выход реакции достигал 72 %). Чтобы полностью минимизировать тенденцию образования *транс*-пентоксициклогексанола-2 и увеличить селективность реакции, гидролиз проводился в многократном избытке воды с периодическим дозированием сырья (СФПК) с помощью перистальтического насоса в зону реакции. Таким образом, минимизируется протекание побочного процесса образования *транс*-пентоксициклогексанола-2, выход реакции в пересчете на прореагировавший ОЦГ увеличивается до 85-90 % с чистотой продукта свыше 99% (рисунок 49).

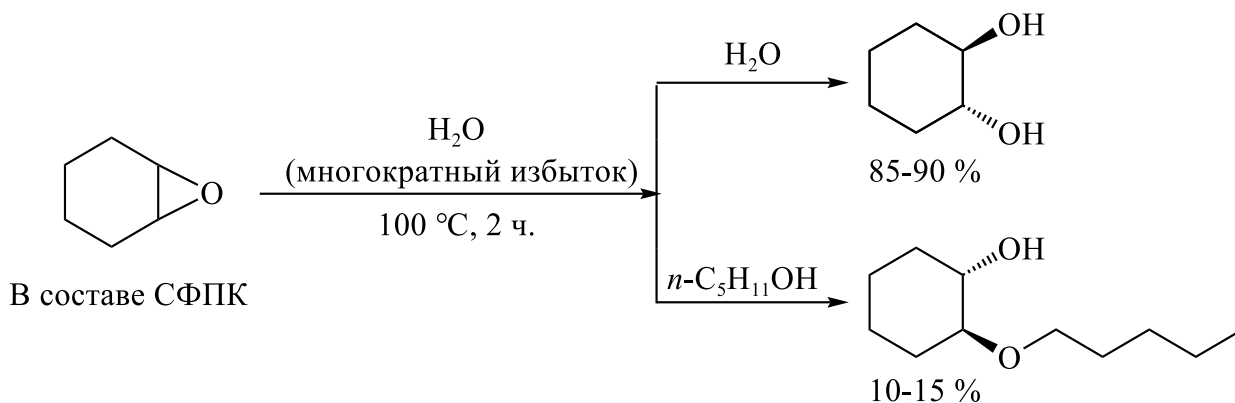


Рисунок 49 – Гидролиз ОЦГ в отсутствии кислоты

У данного способа получения *транс*-1,2-ЦГД есть множество преимуществ по сравнению с традиционными методами получения данного соединения, а именно:

- не использование токсичных катализаторов, растворителей и реагентов как в традиционных методах получения *транс*-1,2-ЦГД;
- нет сложностей с утилизацией побочных продуктов и вспомогательных веществ, так как при синтезе используется только СФПК и вода;
- дешевизна и доступность исходных реагентов;
- более высокая селективность и выходы реакции по сравнению с существующими методами;
- исключение стадии получения промежуточных продуктов т.к. сырье представляет собой уже готовый субстрат.
- не нужно выделять ОЦГ, гидролиз проводится в смеси СФПК.

Таким образом, гидролиз ОЦГ в составе СФПК может служить квалифицированным способом переработки одного из крупнотоннажных отходов производства капролактама. Кроме того, в процессе выделения *транс*-1,2-ЦГД из реакционной смеси оставшиеся компоненты представляют собой смесь спиртов, причем с преимущественным содержанием *n*-амилового спирта, который выделяется в виде азеотропа с водой. Оставшаяся спиртовая

фракция, обогащенная *n*-амиловым спиртом до 82 %, может быть возвращена в производство других полезных веществ.

Исходя из представленного, результат от использования предложенного метода заключается в получении чистого соединения из отходов производства циклогексанона и очистки спиртовой фракции от ОЦГ превращением ее более ценный продукт *транс*-1,2-ЦГД.

На рисунке 50 представлен *транс*-1,2-ЦГД, полученный переработкой одного литра СФПК.

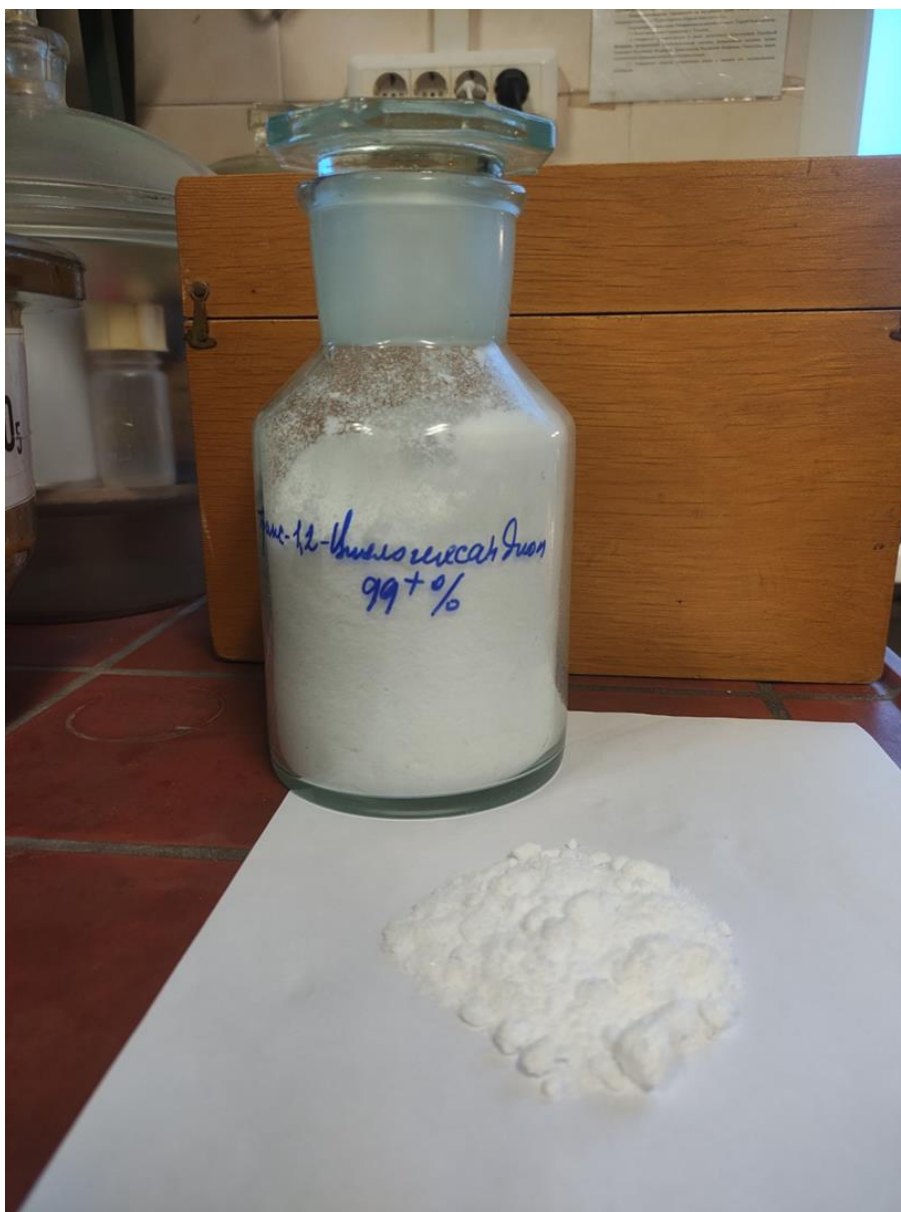


Рисунок 50 – Полученный *транс*-1,2-ЦГД с одного литра СФПК

2.3 Получение циклических ацеталей *транс*-1,2-циклогександиола

Циклические ацетали и их производные широко используются в органическом синтезе и находят применение в качестве компонента антиоксидантов, ингибиторов коррозии, биоагентов и др. Также ацетали используются в производстве добавок к смазочным материалам, присадок к топливам, служат для модификации свойств лакокрасочных материалов, в производстве биологически активных препаратов – гербицидов и пестицидов, синтезе лекарств, растворителей целлюлозы и отдушек [68-70].

Уникальные физико-химические характеристики циклических ацеталей открыли для них широкую дорогу в различные промышленные сферы. Особого внимания заслуживают их поверхностно-активные и пенообразующие качества, которые сделали ацетали незаменимыми компонентами при создании промышленных дисперсий и в технологии обработки нефти. В частности, они успешно применяются как стабилизирующие агенты для эмульсий и как деэмульгаторы, способствующие разрушению устойчивых нефтяных эмульсий. [71-73].

В сфере производства полимерных материалов циклические ацетали заняли свою особую нишу как эффективные пластификаторы и растворители, что обусловлено их способностью улучшать технологические характеристики полимерных композиций [74-77].

Исходя из выше представленного обзора о применении циклических ацеталей, использование для синтеза 1,3-диоксоланов *транс*-1,2-ЦГД, полученного из отходов производства капролактама является перспективным и актуальным направлением.

После гидролиза СФПК и получения *транс*-1,2-ЦГД были получены его соответствующие циклические ацетали взаимодействием с 1,1-диэтоксиметаном и параформом по схемам изображенным на рисунке 51

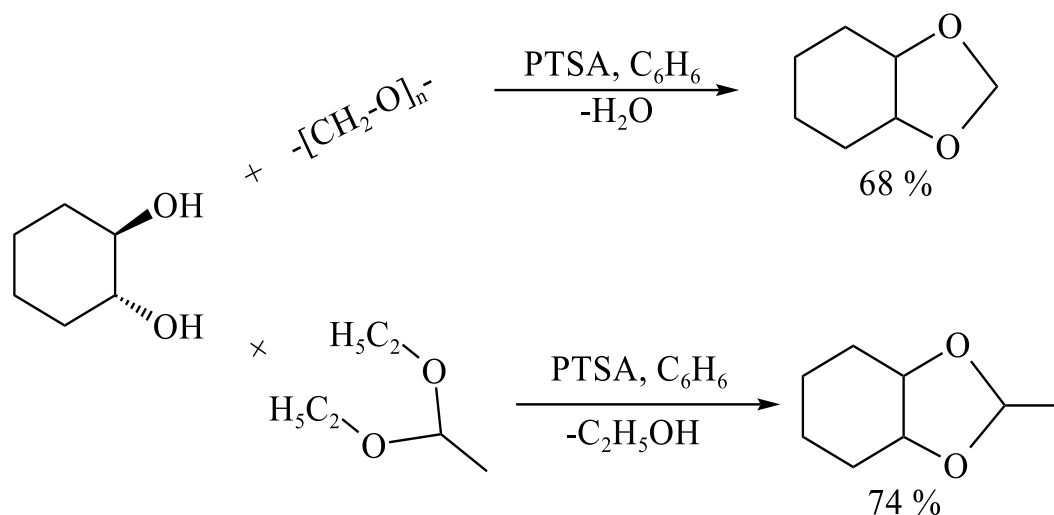


Рисунок 51 – Схема получения циклических ацеталей *транс*-1,2-ЦГД

В первом случае *транс*-1,2-ЦГД взаимодействует с параформом с образованием соответствующей формали, во втором случае с 1,1-диэтоксиметаном. В обоих случаях в качестве катализатора использовалась паратолуолсульфоновая кислота. Так-как реакции равновесные и для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции проводили в растворе бензола с использованием насадки Дина-Старка для удаления реакционной воды в виде азеотропа бензол-вода в случае с параформом. В случае с 1,1-диэтоксиметаном для удаления этанола из реакционной смеси реакцию проводили с параллельной отгонкой этанола. В результате реакций образуются соответствующие циклические ацетали *транс*-1,2-ЦГД с выходами 68 % и 74 % соответственно.

2.4 Оценка совместимости полученных ацеталей *транс*-1,2-циклогександиола с поливинилхлоридом

Как указывалось выше циклические ацетали применяются как в качестве растворителей, так и в качестве пластифицирующих добавок к полимерным материалам. Опираясь на это, была проведена количественная оценка

совместимости полученных ацеталей *транс*-1,2-ЦГД с поливинилхлоридом, чтобы привести научно обоснованный вывод о их применении в качестве модифицирующих добавок к полимерным материалам, в данном случае была проведена совместимость полученных диоксоланов с ПВХ.

Одной из ключевых проблем, связанных с использованием пластификаторов и растворителей поливинилхлорида как в процессе производства, так и при эксплуатации, является их относительно высокая летучесть и плохая растворимость в полимере. Эти факторы способствуют миграции веществ на поверхность изделий, что снижает их долговечность и эксплуатационные характеристики [81]. В отличие от традиционных сложноэфирных пластификаторов, таких как эфиры фталевой кислоты, отличающихся повышенной токсичностью, современные альтернативы требуют тщательной оценки совместимости с ПВХ, что особенно важно для обеспечения безопасности и стабильности материала.

«Совместимость модифицирующих добавок к ПВХ, согласно литературным данным, возможно провести с использованием параметров растворимости (δ .) Из множества теорий растворимости на данный момент самой достоверной и научно обоснованной является теория параметров растворимости Хансена» [78]. (Hansen Solubility Parameters) она же HSP-теория, как способ прогнозирования того, будет ли один материал растворяться в другом и образовывать раствор. Она основана на идее, что подобное растворяется в подобном, где одна молекула определяется как «подобная» другой, если она связывается с собой аналогичным образом. В частности, каждой молекуле присваиваются три параметра Хансена:

- энергия от дисперсионных сил (δ_d);
- энергия от дипольных сил (δ_p);
- энергия водородных связей между молекулами (δ_h).

«Эти три параметра можно рассматривать как координаты точки в трёхмерном пространстве, также известном как пространство Хансена. Чем ближе две молекулы в этом трёхмерном пространстве, тем выше вероятность

их растворения друг в друге. Чтобы определить, находятся ли параметры двух молекул растворителя и полимера в пределах допустимого диапазона, веществу, которое растворяется, присваивается значение, называемое радиусом взаимодействия (R). Это значение определяет радиус сферы в пространстве Хансена, а её центром являются три параметра Хансена вещества которое будет растворяться» [78].

«Используя данную методику расчета, был определен молярный объем (V, м³/моль) и составляющие параметра растворимости полученных ацеталей по формулам, представленным ниже» [78]:

$$\sum \Delta V = \sum n_i \cdot \Delta V_i, \quad (1)$$

$$\delta_p = (\sum n_i \Delta V \delta_p^2 / \sum \Delta V)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\delta_h = (\sum n_i \Delta V \delta_h^2 / \sum \Delta V)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\delta_d = (\sum n_i \Delta V \delta_d^2 / \sum \Delta V)^{1/2}, \quad (4)$$

где n_i – количество i -й функциональной группы в молекуле.

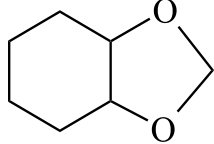
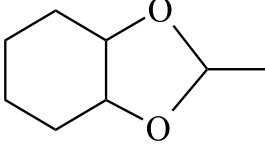
Значения $\Delta V \delta_p^2$, $\Delta V \delta_h^2$, $\Delta V \delta_d^2$ и ΔV для соответствующих групп атомов приведены в таблице 7.

В таблице 2 представлены полученные расчетным методом данные растворимости полученных соединений.

Таблица – 7 Значение составляющих параметра растворимости функциональных групп по Хансену [78]

Функциональная группа	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\Delta V \delta_p^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V \delta_h^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V \delta_d^2 \cdot 10^6$, МДж/моль
CH ₃ -	32,4	0	0	4710,15
-CH ₂ -	16,2	0	0	4940,42
-CH<	-1,1	0	0	3433,18
-C<	-19,1	0	0	1465,38
-O-	3,7	2092,39	1885,06	0
-O-(цикл)	3,7	2511,07	18,06	0

Таблица – 8 Составляющие параметра растворимости полученных ацеталей по Хансену

Соединения	δ_p , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_h , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_D , (МДж/м ³) ^{1/2}	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль
	7,64	6,62	19,15	86,1
	7,0	6,06	18,41	102,5

«Согласно литературным данным составляющие параметра растворимости по Хансену для поливинилхлорида [78]: $\delta_d = 18,40$ (МДж/м³)^{1/2}; $\delta_p = 6,60$ (МДж/м³)^{1/2}; $\delta_h = 8,00$ (МДж/м³)^{1/2}» [78].

«Растворяющая способность ПВХ описывается областью радиусом $R = 3$ (МДж/м³)^{1/2} [78], ограниченной растворителями данного полимера. Центр этой области является параметром растворимости ПВХ» [78].

«Так же обозначим пределы величин для составляющих параметра растворимости веществ, которые будут совмещаться с ПВХ. Пределы составляющих параметра растворимости по Хансену для ПВХ: $\delta_d = 15,39–21,35$ (МДж/м³)^{1/2}; $\delta_p = 3,7 – 9,7$ (МДж/м³)^{1/2}; $\delta_h = 4,9 – 10,9$ (МДж/м³)^{1/2}» [78].

Для более удобной оценки полученных результатов, была построена плоскостная модель растворимости ПВХ, отражающая сравнение полученных величин параметра растворимости веществ с составляющим параметра растворимости ПВХ рисунок 52. «Полученные расчетным методом данные растворимости соединений и табличные данные растворимости ПВХ нанесли на плоскостную модель растворимости ПВХ (рисунок 52). По этим данным видно, что полученные 1,3-диоксоланы, хорошо вписываются в область растворимости ПВХ тем самым можно сделать вывод, что они будут хорошо растворяться в ПВХ» [78].

«Таким образом данный метод позволяет проводить научно обоснованный выбор модифицирующих добавок к полимерам, прогнозировать нужную структуру вещества, осуществлять направленный выбор антимиграционных модифицирующих добавок для ПВХ материалов, обеспечивая их полное растворение в полимере, что обеспечит их высокие потребительские свойства и долговечность в процессе эксплуатации» [78].

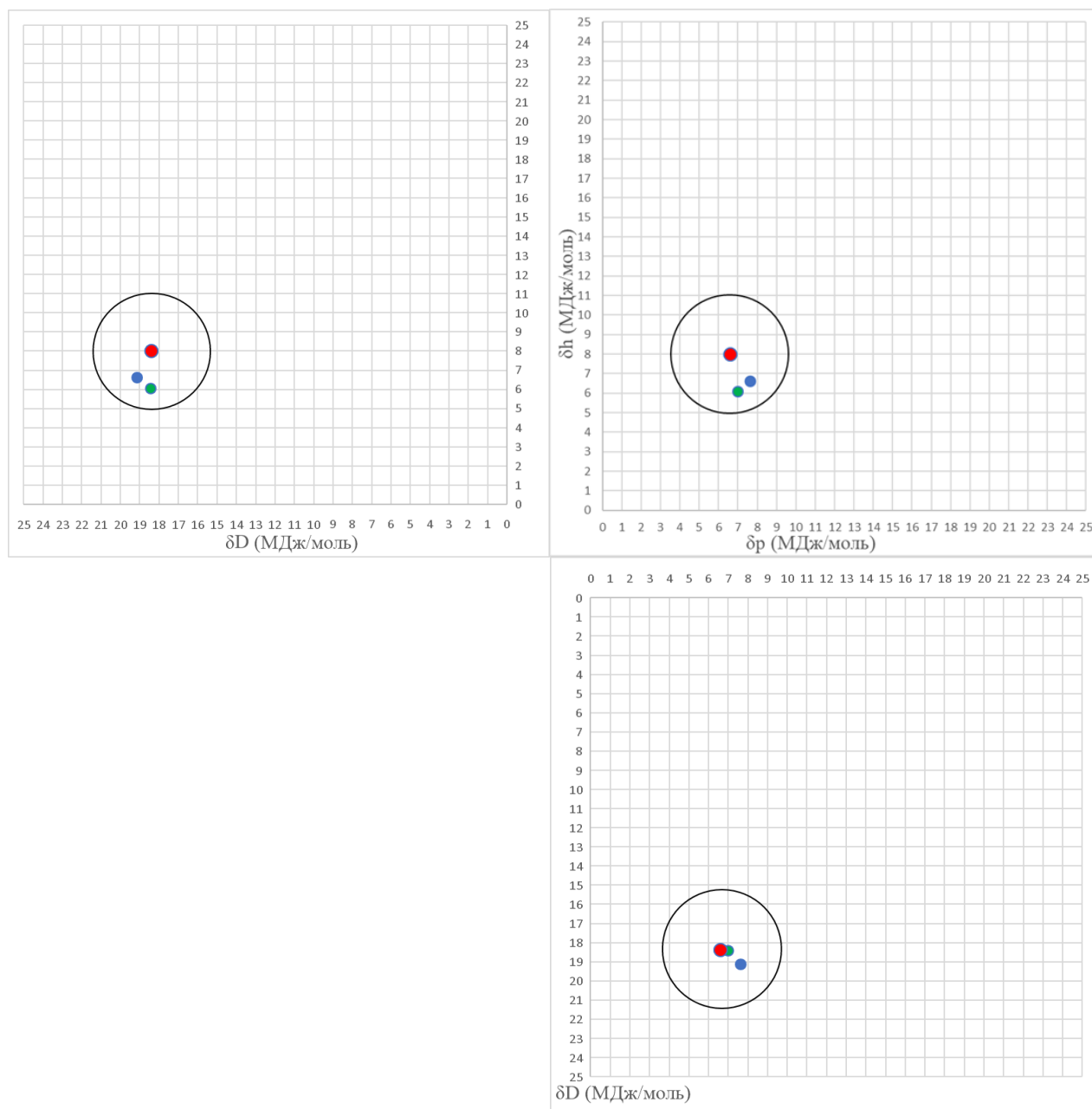


Рисунок 52 – Плоскостная модель растворимости ПВХ и полученных ацеталей

3 Экспериментальная часть

3.1 Реактивы и вспомогательные вещества

Для проведения экспериментов в ходе исследования были использованы химические реактивы и вспомогательные вещества.

Основные реагенты:

- параформальдегид согласно ТУ 6-09-3208-78;
- 1,1-диэтоксиметан CAS 105-57-7;
- СФПК производства «ОХК ЩекиноАзот», год отбора – 2013;
- СФПК производства «ПАО КуйбышевАзот», года отбора – 2015, 2022;
- дистиллят колонны К-369А отгонки СФПК второй ступени «ПАО КуйбышевАзот» цеха № 22, год отбора – 2023;
- кубовая жидкость колонны К-357 обезвоживания СФПК «ПАО КуйбышевАзот» цеха № 35, год отбора – 2023.

В качестве катализаторов применялись:

- серная кислота по ГОСТ 4204-77;
- соляная кислота по ГОСТ 3118-77;
- паратолуолсульфоновая кислота согласно ТУ 6-09-3668-77.

В качестве растворителей для синтезов, экстракций, перикристаллизаций продуктов применялись:

- бензол по ГОСТ 9572-93;
- легкий петролейный эфир ТУ 2631-074-44493179-01;
- этилацетат по ГОСТ 8981-78;
- толуол по ГОСТ 4698-79;
- спирт этиловый ГОСТ 5816-2013;
- эфир метил-трет-бутиловый по ГОСТ Р 58282-2018.

Для удаления влаги из образцов или реактивов перед проведением анализа или эксперимента использовались общеизвестные осушители:

- безводный сульфат натрия по ГОСТ 21458-75;
- безводный карбонат калия по ГОСТ 10690-7.

Для отмывки проб от остатков кислотных катализаторов использовался:

- гидрокарбонат натрия по ГОСТ 2156-76.

Все химические реактивы, задействованные в исследовании, имели степень очистки не ниже «х.ч.» и хранились в условиях, строго соответствующих рекомендациям производителей. Кислоты и щёлочи содержались в плотно закрытых контейнерах, изготовленных из материалов, устойчивых к коррозии. Органические растворители хранились в тёмном месте при комнатной температуре. Вещества, чувствительные к влаге, хранились в герметичной таре с добавлением осушителя, чтобы минимизировать контакт с атмосферной влагой.

Перед использованием каждый реактив подвергался тщательному визуальному осмотру на предмет наличия примесей, осадка или изменения цвета, которые могли бы свидетельствовать о нарушении условий хранения или начале химических реакций. В случае обнаружения отклонений проводилась дополнительная очистка реактивов, чтобы обеспечить высокое качество и надёжность экспериментальных данных.

3.2 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа

Анализ компонентов СФПК и реакционных смесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического комплекса «Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra», включающего газовый хроматограф с программируемым управлением параметрами газового потока и встроенный масс-спектрометрический детектор.

Хроматографическое разделение анализируемых соединений выполняли на капиллярной колонке OPTIMA 5 MS производства Macherey-Nagel со следующими характеристиками:

- длина - 30 метров;

- внутренний диаметр - 250 мкм;
- толщина стационарной фазы - 0.25 мкм;
- неподвижная фаза - 100% полидиметилсилоксан (ПДМС).

Условия хроматографического разделения:

Температурный режим:

- начальная температура: 60°C (выдержка 2 мин);
- градиент нагрева: 10°C/мин;
- конечная температура: 280°C (выдержка 70 мин)
- температура: 260°C;
- температура испарителя: 260°C.

Параметры газа носителя:

- газ-носитель: гелий высокой чистоты (99.995%);
- скорость потока: 1 мл/мин (постоянный поток);
- коэффициент расщепления потока: 1:10;
- давление на входе в колонку: 57.4 кПа.

Пробоподготовка включала разбавление образцов ацетоном в соотношении 1:10. Введение пробы в хроматограф выполнялось автоматически с объемом инъекции 1 мкл.

Идентификацию осуществляли с помощью масс-спектрометрического детектора квадрупольного типа, оснащенного термоэмиссионным катодом из рения. Ионизация анализируемых соединений выполнялась методом электронного удара с энергией 70 эВ.

Режим работы масс-спектрометра:

- температура источника электронов 280°C;
- температурный режим интерфейса ГХ/МС - 280°C;
- анализ проводили в режиме регистрации полного ионного тока с диапазоном масс от 30 до 300 атомных единиц при скорости сканирования 1 сканирование в секунду;

– управление системой хромато-масс-спектрометрии осуществлялось с использованием ОС Windows 7, со специализированным

программным обеспечением для контроля параметров хромато-масс-спектрометра;

– идентификацию соединений выполняли путем сопоставления экспериментальных масс-спектров с данными библиотеки NIST, при этом достоверным считалось соответствие, при котором значения коэффициентов сходства при прямом и обратном поиске превышали 800 единиц.

3.3 Методики хроматографического анализа

Для проведения количественного анализа сложных смесей и реакционных систем была разработана методика, основанная на использовании газовой хроматографии. Исследования проводились на хроматографах "Кристаллюкс-4000М", оборудованных пламенно-ионизационным детектором и детектором теплопроводности.

Количественное определение компонентов (20-30 веществ в пробе) осуществляли методом внутренней нормализации по площадям пиков, что обусловлено высокой сложностью анализируемых смесей и практической невозможностью применения альтернативных методов расчета.

Используемое оборудование и материалы:

- газовый хроматограф с катарометром;
- газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором;
- неподвижные фазы: полидиметилсилоксан, полиэтиленгликоль-6000 (ПЭГ-6000), модифицированный полиэтиленгликоль (Carbowax-20M);
- газы-носители: гелий технический (ТУ 51-940-80) - для ПИД, азот технический (ГОСТ 9293-74) - для катарометра;
- вспомогательные газы для питания ПИД: водород марки А (ГОСТ 2141-91), сжатый воздух (ГОСТ 35664-91);
- хроматографические колонки: капиллярные кварцевые (50 м × 0,2 мм, толщина пленки сорбента 0,4 мкм) насадочные стальные колонки (3 м × 3 мм);

– дополнительное оборудование: микрошприцы Shimadzu AOC-14, Hamilton, лабораторные весы аналитические.

Автоматизация процесса измерений достигалась за счет использования программного комплекса «NetChrom V2.0», который обеспечивал:

- управление системой в реальном времени;
- точную настройку рабочих параметров;
- сбор и математическую обработку хроматографических данных.

В рамках подготовки к анализам осуществляли температурную стабилизацию колонок (250°C, 2-3 ч), продолжая процесс до момента выравнивания нулевого отклика детектора.

В соответствии с техническими условиями ПАО "КуйбышевАзот" для исследования СФПК применяли следующую методику и режим анализа на хроматографе:

- тип колонки: насадочная, заполненная 20% Carbowax-20M на инертном носителе;
- неподвижная фаза
- детектор: катарометр;
- температура колонки: 120°C (изотермический режим);
- температура детектора: 160°C;
- испаритель: 160°C;
- газ-носитель: гелий высокой чистоты;
- расход газа-носителя: 40 мл/мин;
- подача воздуха: 40 мл/мин;
- рабочее давление в колонке: 2.3 атм;
- объем вводимой пробы: 1 мкл;
- общее время анализа: 10 мин.

«Для анализа проб СФПК, идентификации компонентов входящих в ее состав, а также для анализа легко и средне кипящих веществ использовалась следующая методика и режим анализа на хроматографе, обеспечивающий полное разделение сложных многокомпонентных смесей» [3]:

— тип колонки: капиллярная кварцевая, заполненная полярным Carbowax 20M;

— детектор: пламенно-ионизационный;

— начальная температура колонки: 50°C;

— градиент нагрева колонки: +5°C/мин;

— конечная температура колонки: 240°C;

— температура детектора: 250°C;

— температура испарителя: 250°C;

— газ-носитель: гелий высокой чистоты;

— расход газа-носителя: 10 мл/мин;

— расходы вспомогательных газов для ПИД: воздух - 600 мл/мин, водород: 60 мл/мин;

— рабочее давление в колонке: 2.3 атм;

— объем вводимой пробы: 0.2 мкл;

— общее время анализа: 40 мин.

Для ускоренного определения труднолетучих компонентов (*транс*-1,2-ЦГД, *транс*-пентоксициклогексанола-2, циклические ацетали *транс*-1,2-ЦГД) разработана специальная хроматографическая методика, позволяющая существенно сократить время их анализа по сравнению с вышеуказанным методом:

— тип колонки: Капиллярная с неполярной фазой (100% полидиметилсилоксан);

— детектор: пламенно-ионизационный;

— начальная температура колонки: 100 °С (изотерма 2 мин);

— градиент нагрева колонки: +10 °С/мин;

— конечная температура колонки: 300 °С;

— температура детектора: 310 °С;

— температура испарителя: 310 °С;

— газ-носитель: гелий высокой чистоты;

— расход газа-носителя: 10 мл/мин;

- расходы вспомогательных газов для ПИД: воздух - 600 мл/мин, водород: 60 мл/мин;
- рабочее давление в колонке: 2.3 атм;
- объем вводимой пробы: 1 мкл;
- общее время анализа: 10 мин.

Все показанные выше методики позволяют эффективно анализировать как сложные многокомпонентные смеси с высокой точностью и воспроизводимостью результатов, и обеспечивают при этом значительное сокращение времени анализа для высококипящих соединений.

3.4 Методика гидролиза СФПК

Для гидролиза СФПК была собрана лабораторная установка, представленная на рисунке 53

В круглодонную трехгорлую колбу **3** объемом 4000 мл, снабженную механической мешалкой **4**, обратным холодильником **5** и дозатором вводится 2000 мл воды и нагревают ее до кипения. Затем, с помощью перистальтического насоса **2**, при перемешивании подается в колбу в течение 2 ч 1000 мл СФПК, содержащей 54,5 масс.% (или же в зависимости от исходного сырья) ОЦГ (494 г, или 5.04 моль), после чего продолжается кипячение при перемешивании до полного отсутствия в реакционной смеси ОЦГ. Затем, обратный холодильник **5** заменяется на прямой и из реакционной смеси отгоняется СФПК, очищенная от ОЦГ, отбирая фракцию до 130 °С. Данный дистиллят представляет собой обогащенную амиловым спиртом СФПК до 82 %, в зависимости от состава сырья. Остаток в колбе представляет собой смесь кристаллического *транс*-1,2-ЦГД и *транс*-пентоксициклогександиола-2 с содержанием основного вещества 93%.

Для отчистки *транс*-1,2-ЦГД от побочного *транс*-пентоксициклогександиола-2 остаток перегоняется с воздушным холодильником, отбирается фракцию с температурой кипения 234–236 °С. В

результате получается 477 г (83% в расчете на поданный ОЦГ) *транс*-1,2-ЦГД (содержание основного вещества 97–98%).

Для увеличения чистоты продукта проводится дополнительная перекристаллизация из этилацетата в результате получается 450 г (78% в расчете на поданный ОЦГ) белых игольчатых кристаллов *транс*-1,2-ЦГД с т.пл. 100-102 °С. Чистота продукта свыше 99 %.

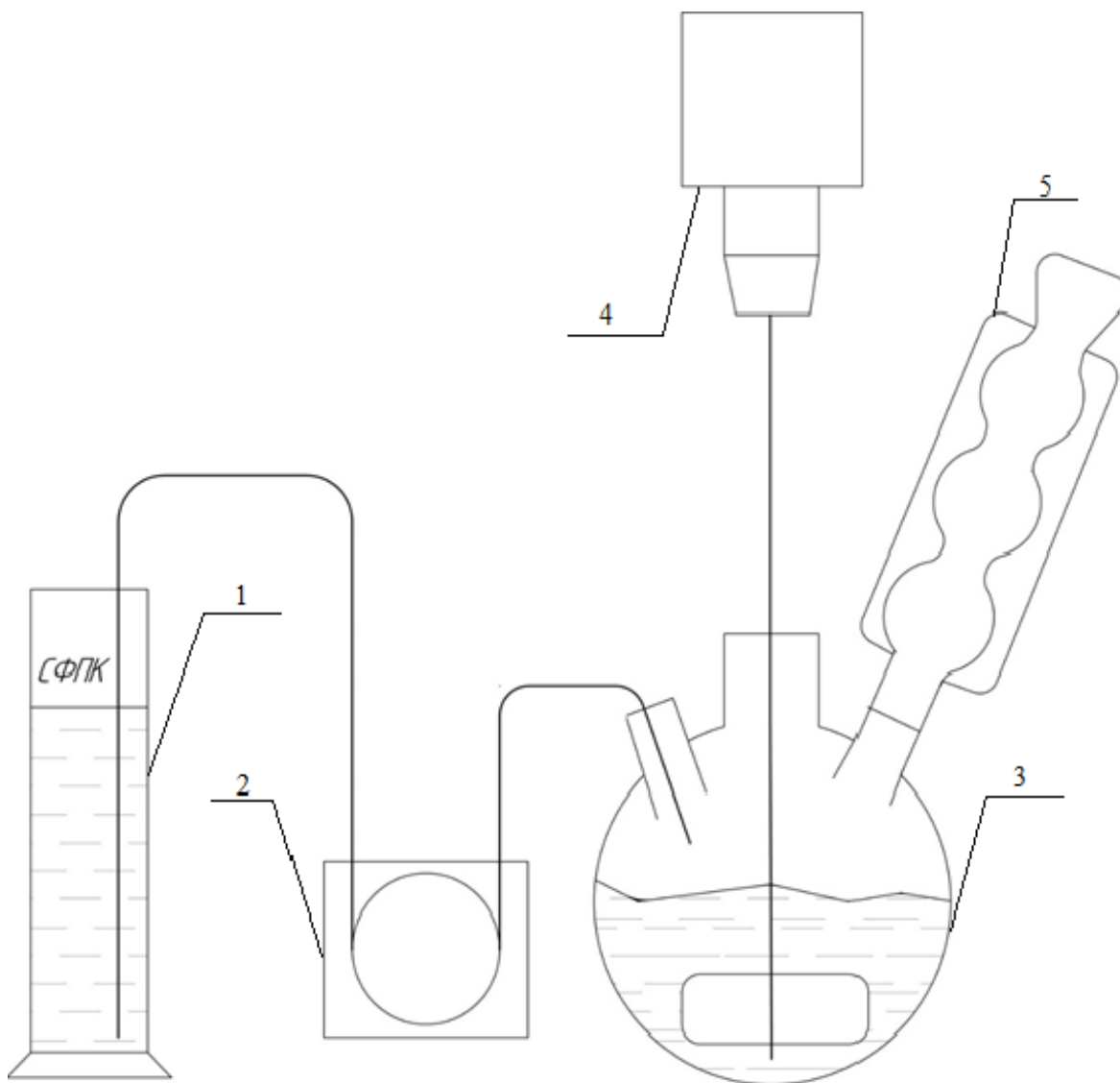


Рисунок 53 – Лабораторная установка гидролиза СФПК:
1 – емкость с СФПК; 2 – дозировочный насос; 3 – трехгорлая колба; 4 – мешалка; 5 – обратный холодильник.

Масс-спектр, m/z (I отн. %): 116(3,3); 98(35,1); 83(36,8); 70(100); 69(30,1); 57(64,5); 56(19,1); 55(24,9); 44(28,6); 43(28,6); 42(32,2); 41(36,9); 39(18,1). Данные элементного анализа: найдено, %: С 62.04; Н 10.41. $C_6H_{12}O_2$; вычислено, %: С 62.09; Н 10.53. Элементный микроанализ на С, Н, выполняли согласно методикам [79], [80].

3.5 Методики получения циклических ацеталей *транс*-1,2-ЦГД

Гексагидробензо-1,3-диоксолан. Бесцветная жидкость, т.кип. 175 °С. В круглодонную колбу снабженной насадкой Дина-Старка загружали 0,44 моль (51,04 г) *транс*-1,2-ЦГД, 0,4 (12 г) параформа и 9 г паратолуолсульфокислоты. Кипятили на глицериновой бане в растворе бензола (150 мл) до полного прекращения выделения реакционной воды. Затем реакционную смесь несколько раз отмывали от кислоты насыщенным раствором $NaHCO_3$, экстрагировали непрореагировавший *транс*-1,2-ЦГД водой. После реакционную смесь перегоняли на ректификационной колонке с отбором дистиллята до 175 °С. Кубовый остаток является продуктом реакции, с выходом 68 %. Масс-спектр, m/z (I отн. %): 129 (7,7); 128 (100); 110 (36,1); 100 (49,9); 81 (26,4); 56 (26,5); 44 (17,8); 42 (14,8); 41 (11,2); 30 (28,3).

2-метилгексагидробензо-1,3-диоксолан. Бесцветная жидкость, т.кип 184 °С. В круглодонную колбу, снабженную ректификационной колонкой, загружали 0,15 моль (17,7 г) 1,1-диэтоксиэтана, 0,1 моль (11,6 г) *транс*-1,2-ЦГД и 20 мг паратолуолсульфокислоты. Кипятили в глицериновой бане в растворе бензола (100 мл) с параллельной отгонкой азеотропной смеси реакционного этанола с бензолом до резкого повышения температуры отбора дистиллята. Кубовый остаток был обработан насыщенным раствором $NaHCO_3$ от кислоты и высушен над сульфатом натрия. Выход реакции 74 %. Масс-спектр, m/z (I отн. %): 143 (9,7); 142 (100); 110 (35,3); 98 (50,1); 76 (25,7); 56 (26,5); 44 (17,8); 50 (20,8); 42 (12,2); 30 (26,4).

4 Технологическая часть

В ходе работы была предложена принципиальная схема промышленной переработки СФПК изображенная на рисунке 54.

Описание технологической схемы производства *транс*-1,2-ЦГД:

Вода из емкости 1 подается в реактор 5 с помощью центробежного насоса 2. Реактор оснащен мешалкой и паровой рубашкой для нагрева. В нем вода доводится до температуры кипения. СФПК с содержанием в своем составе ОЦГ до 56 %) из емкости 3 подается в реактор 5 при помощи плунжерного дозирующего насоса 4. По завершении реакции азеотропная смесь вода : СФПК (обогащенная амиловым спиртом до 82 % в зависимости от сырья) выводится из реактора и конденсируется в теплообменнике 6. Остаток в реакторе представляет собой смесь *транс*-1,2-ЦГД и побочного *транс*-пентоксициклогександиола-2 с содержанием основного вещества 93%. *Транс*-1,2-ЦГД (сырец) выводится из реактора и насосом 7 подается в перегонную колонну 8, где происходит выделение *транс*-пентоксициклогексанола-2. Дистиллят колонны 8 (с содержанием основного вещества 97 – 98 %) конденсируется в теплообменнике 9 и направляется в кристаллизатор 11. Кристаллизатор оборудован мешалкой и паровой рубашкой. Вначале *транс*-1,2-ЦГД растворяется в растворителе при перемешивании. Затем подача пара в рубашку прекращается, и начинается процесс роста кристаллов. После кристаллизации суспензия подается в центрифугу 12, где происходит отделение маточного раствора. Чистый товарный *транс*-1,2-ЦГД поступает в бункер-сборник 13.

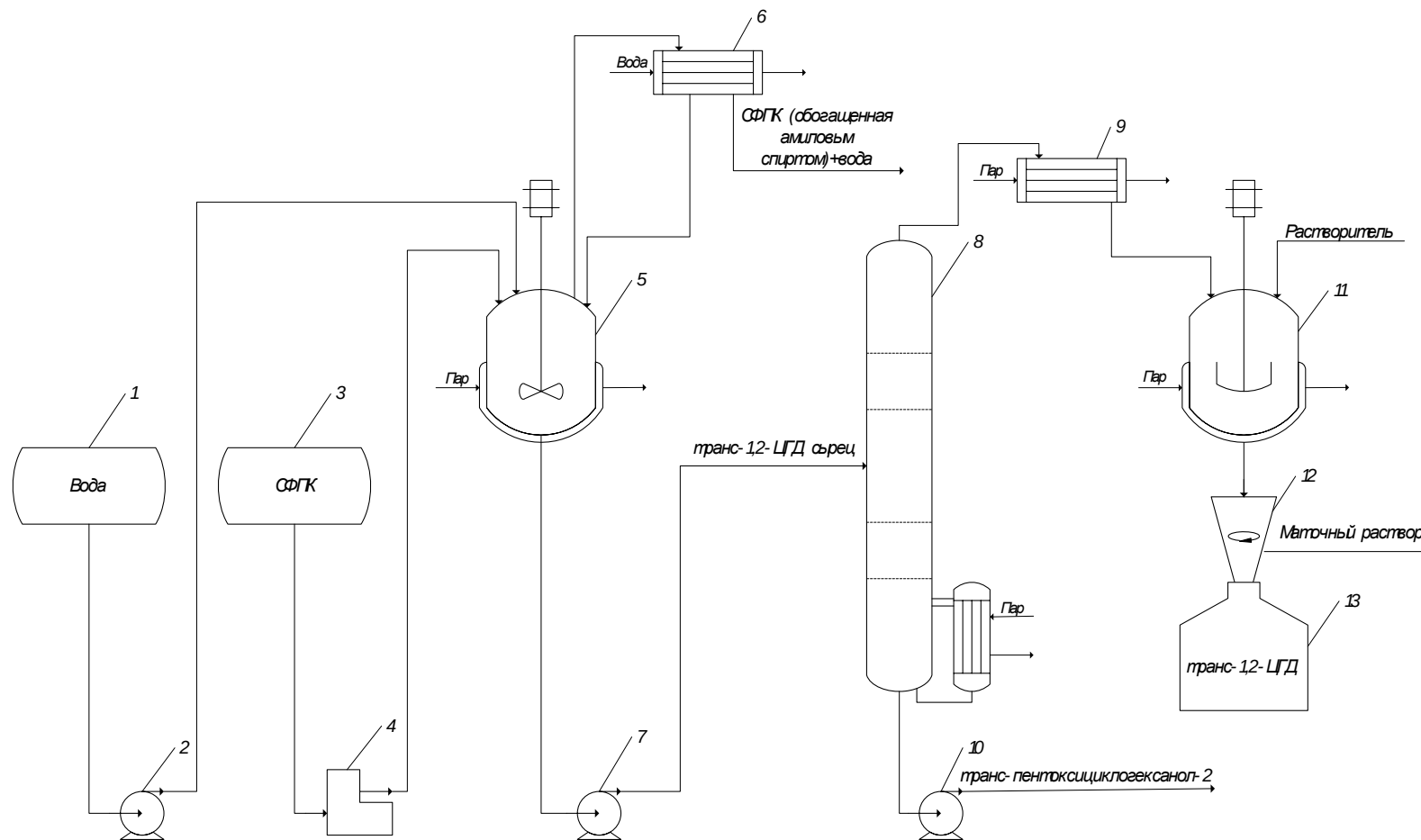


Рисунок 54 – Принципиальная схема производства *транс*-1,2-ЦГД из СФПК:

1 – емкость с водой; 2,7,10 – насосы; 3 – емкость с СФПК; 4 – дозировочный насос; 5 – реактор снабженный рубашкой; 6,9 – конденсаторы; 8 – перегонная колонна, 11 – кристаллизатор снабженный рубашкой, 12 – центрифуга, 13 – бункер приемник.

Заключение

В ходе работы были решены поставленные задачи по изучению состава побочного продукта производства циклогексанона СФПК и разработке методов ее переработки в ценные химические продукты. Основные выводы работы заключаются в следующем:

1. Аналитическое исследование состава СФПК:

- методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен качественный и количественный состав СФПК;
- определено содержание основных компонентов, примесей и микропримесей СФПК. Было обнаружено в составе наличие значительных концентраций ОЦГ, что позволило оценить потенциал данного побочного продукта в качестве сырья для дальнейшей переработки.

2. Разработка методики гидролиза ОЦГ:

- экспериментальным путем подобраны условия гидролиза ОЦГ в составе СФПК в *транс*-1,2-ЦГД, с выходом целевого продукта 85 % в пересчете на прореагировавший ОЦГ.

3. Синтез и исследование ацеталей *транс*-1,2-ЦГД:

- проведена ацетализация *транс*-1,2-ЦГД карбонильными соединениями;
- получены новые циклические ацетали *транс*-1,2-ЦГД с потенциальной применимостью в качестве модификаторов полимеров;
- с использованием метода теории Хансена исследована растворимость синтезированных соединений, что позволило оценить их совместимость с ПВХ.

4. Технологическая разработка:

- предложена принципиальная схема промышленной переработки СФПК.

Полученные результаты дают возможность создания эффективной технологии переработки СФПК с получением востребованных продуктов для химической промышленности.

Список используемой литературы

1. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. – М. : Химия, 1980. – 262 с.
2. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В.Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М.: МГУ, 1962. – 302 с.
3. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М.Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.
4. Эмануэль, Н. М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1973. – 279 с.
5. Fraile, José M.; García, Nuria; Herrerías, Clara I.; Mayoral, José A.; *Catalysis Today*; vol. 173; nb. 1; (2011); p.15 – 20.
6. Paul Brougham, Mark S. Cooper, David A. Cummmerson, Harry Heaney, Nicola Thompson; *Science China Chemistry*; vol.58; nb. 11; (2015); p. 1734 – 1740.
7. Hosseini, Seyed Majid; Hosseini-Monfared, Hassan; Abbasi, Vahideh; Khoshroo, Mohammad Reza; *Inorganic Chemistry Communications*; vol. 67; (2016); p. 72 – 79.
8. Singhal, Sweetty; Jain, Suman L.; Sain, Bir; *Synthetic Communications*; vol. 41; nb. 12; (2011); p. 1829 – 1837.
9. Andr'as Fasi; Istvan Palinko; *Journal of Catalysis*; vol. 81; (1999); p. 28 – 36.
10. Rosatella, A. A., Afonso, C. A. M., & Branco, L. C. (2011). Oxidation of Cyclohexene to trans-1,2-Cyclohexanediol Promoted by p-Toluenesulfonic Acid without Organic Solvents. *Journal of Chemical Education*, 88(7), 1002–1003.
11. Isac-García, J.; Dobado, J. A.; Calvo-Flores, F. G.; and Martínez-García, H. (2015). *Experimental Organic Chemistry Laboratory Manual*. Elsevier Science & Technology.

12. Hays, D. S., & Fu, G. C. (1995). Metal Hydride Mediated Intramolecular Pinacol Coupling of Dialdehydes and Ketoaldehydes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(27), 7283–7284.
13. Wang, Y., Cui, X., Deng, Y., & Shi, F. (2014). Catalytic hydrogenation of aromatic rings catalyzed by Pd/NiO. *RSC Adv.*, 4(6), 2729–2732.
14. English, J., & Barber, G. W. (1949). The Synthesis of Some 1-Cyclopentenealdehydes. *Journal of the American Chemical Society*, 71(10), 3310–3313.
15. Wang, Z., *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
16. Mergott, D. J. Woodward cis-dihydroxylation. In *Name Reactions for Functional Group Transformations*; Li, J. J., Corey, E. J., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2007, pp 327–332.
17. CATALYTIC OSMIUM TETROXIDE OXIDATION OF OLEFINS: cis-1,2 - CYCLOHEXANEDIOL V. Van Rheenen, D. Y. Cha, and W. M. Hartley *Org. Synt h.*1978, 58, 43.
18. Experimental and Theoretical Kinetic Isotope Effects for Asymmetric Dihydroxylation. Evidence Supporting a Rate-Limiting “(3 + 2)” Cycloaddition Albert J. DelMonte, Jan Haller, K. N. Houk, K. Barry Sharpless, Daniel A. Singleton, Thomas Strassner, and Allen A. Thomas *Journal of the American Chemical Society* 1997 119 (41), 9907-9908.
19. Joseph, J. K., Jain, S. L., & Sain, B. (2006). Oxidation of Alcohols and vic-Diols with H₂O₂ by Using Catalytic Amounts of N-Methylpyrrolidin-2-one Hydrotribromide. *European Journal of Organic Chemistry*, 2006(3), 590–594.
20. De Luca, L., Giacomelli, G., & Porcheddu, A. (2002). An Efficient Route to Alkyl Chlorides from Alcohols Using the Complex TCT/DMF. *Organic Letters*, 4(4), 553–555.
21. Charvieux, A., Hammoud, A. A., Duclos, M.-C., Duguet, N., & Métay, E. (2021). Synthesis of indoles through acceptorless dehydrogenative coupling catalyzed by nickel on silica-alumina. *Tetrahedron Letters*, 78, 153270.

22. Nicolet, Ben H.; Shinn, Leo A. (1939). "The action of periodic acid on α -amino alcohols". *Journal of the American Chemical Society*. **61** (6): 1615.
23. Grill, J. M., Ogle, J. W., & Miller, S. A. (2006). An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and α,β -Unsaturated Carboxylic Acids. *The Journal of Organic Chemistry*, 71(25), 9291–9296.
24. Cho, C. S., & Oh, S. G. (2006). A new ruthenium-catalyzed approach for quinoxalines from o-phenylenediamines and vicinal-diols. *Tetrahedron Letters*, 47(32), 5633–5636.
25. Patent BIOCRYST PHARMACEUTICALS, INC.; BABU, Yarlagadda S.; KOTIAN, Pravin L.; KUMAR, V. Satish; WU, Minwan; LIN, Tsu-Hsing; BIOCRYST PHARMACEUTICALS INC BioCryst; WO2011/31554; (2011);
26. 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.
27. 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.
28. Способ получения 2,2-диметил-1,3-диоксацикланов. Патент СССР на изобретение № 925958, МПК: C07D 317/12, C07D 319/06, опубл. 07.05.1982.
29. Мусавиров Р. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. и др. // *Журнал органической химии.* – 1982. – Т. 52. – 1394 с.
30. Cyclic acetals of unsaturated aldehydes. Патент США на изобретение № 2383622, МПК: C07D 319/06, опубл. 17.05.1943.
31. 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.
32. R. A. Daignault and E. L. Eliel. 2-Cyclohexyloxyethanol [Ethanol, 2-(cyclohexyloxy)-]. // *Collect. Org. Synth.* – 1973. – Vol. V. – pp. 303-306.

33. 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.
34. 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.
35. Способ получения диоксолана. Патент НРБ на изобретение № 12757, МПК: C07D 317/12, опубл. 20.01.72.
36. Bardat A., Sanodry D., Duma V. The synthesis and purification of 1,3-dioxolane // Rev. Chim. (Bucharest). – 1968. – V. 19, № 2, – pp.78-81.
37. Production of 1,3-dioxolane. Патент Франции на изобретение № 1549063 (A), МПК: C07D 317/14, опубл. 06.12.1968
38. Verley. Sur la formation des acétals du glycol. // Bull. soc. chim. France. – 1899. – Vol. 21. № 3. – p. 275.
39. Clarke. CXCI. – The relation between residual affinity and chemical constitution. Part III. Some heterocyclic compounds. // J. Chem. Soc. – 1912. – Vol. 101. – pp. 1788-1809.
40. 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.
41. 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.
42. Moghaddam F. M., Sharifi A. Microwave Promoted Acetalization of Aldehydes and Ketones. // Synth. Commun. – 1995. – V. 25, № 16. – pp. 2457-2461.
43. 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.

44. 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.
45. 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.
46. Backer. Quelques Acétals Cycliques du 2, 3-Butanediol. // Rec. trav. chim. – 1936. – Vol. 55, № 2. – pp. 1036-1039.
47. 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.
48. J. Böseken, F. Tellegen. Les Acétales Cycliques de Quelques Combinaisons Mono- et Dicarbonylées. // Rec. Trav. Chim. – 1938. – Vol. 57, № 2. – pp. 133-143.
49. L. Smith, J. Lindberg. Aceton-Kondensation mit Phosphorpentoxyd. // Ber. – 1931. – Vol. 64, № 3. – pp. 505-516.
50. Salmi. Untersuchungen über ätherartige Verbindungen. // Ber. – 1938. – Vol. 71. – pp. 1803-1808.
51. 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.
52. 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.
53. H. H. Wasserman, S. Wolff, T. Oku. Application of the carbonyl epoxide rearrangement to the formation of dioxabicycloalkanes and alkenes. Synthesis of 61 the mus musculus pheromone. // Tetrahedron Lett. – 1986. – Vol. 27, № 40. – pp. 4909-4912.

54. 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.

55. 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 endobrevicomin, endo-isobrevicomin, frontaline and related compounds via alkylated 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-ones. // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, № 7. – pp. 1473-1479.

56. 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 - 19

57. 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.

58. 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.

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

60. 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.

61. 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.

62. 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.

63. 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.

64. 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.

65. 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.

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

67. 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.

68. M. J. Climent, A. Velty, and A. Corma, “Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent,” *Green Chemistry*, Vol. 4, No. 6, pp. 565–569, Dec. 2002.

69. S. V. Ley, H. W. M. Priepe, and S. L. Warrine, “Cyclohexane-1,2-diacetals (CDA): A New Protecting Group for Vicinal Diols in Carbohydrates,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 33, No. 22, pp. 2290–2292, Dec. 1994.

70. A. L. Maximov, A. I. Nekhaev, and D. N. Ramazanov, “Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources,” *Petroleum Chemistry*, Vol. 55, No. 1, pp. 1–21, Jan. 2015.

71. Kuz'mina, U.S. Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments / U.S. Kuz'mina, G.Z. Raskil'dina, D.V. Ishmetova // *Pharm Chem J.* – 2022. – T.55– C.1293-1298.

72. Dong, J.-L. A Simple and versatile method for the formation of acetals/ketals using trace conventional acids / Dong J.-L., Yu L., Xie J.W. // *ACS Omega* – 2018. – V.3, №5. – Pp.4974-4985. 108

73. Ley, S.V. Cyclohexane-1,2-diacetals (CDA): A new protecting group for vicinal diols in carbohydrates / S.V. Ley, H.W. Priepke, S. L. Warrine // *Angewandte Chemie International Edition in English*.– 1994.– V.33, №22.– Pp.2290-2292.

74. Bruns, K. Stereochemistry of cyclic compounds: Synthesis and configurational assignment of diastereomeric 2,4-dioxaspiro[5.5]undec-8-enes / K. Bruns, J. Conard, A. Steigel // *Tetrahedron*.– 1979.– V.35.–C.2523.

75. Dimmock, J.R. Conjugated Styryl Ketones Principally for Antineoplastic Activity / J.R. Dimmock, L.M. Smith // *Pharm. Sci.*–1980.–V.69, №5.– Pp.984-991.

76. Maximov, A. L. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources / A. L. Maximov, A. I. Nekhaev, D. N. Ramazanov // *Petroleum Chemistry*.– 2015.– T.55, №1.– C.1-21.

77. Zhang, X. A Facile and unprecedented route to a library of thermostable formaldehyde-derived polyesters: highly active and selective

78. Hansen C.M. Hansen solubility parameters: user's handbook. – London: CRC Press, 2007 – 542 p.

79. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975, 51–56.

80. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического микроанализа. М.: Химия, 1987, 233–234.

81. Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом. – М.: Палеотип, 2012. – 235 с.