

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247281 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443230**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.24 BUP 26/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

C07D 317/12 (2006.01)

C07D 317/20 (2006.01)

B01J 19/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

UNIWERSYTET OSTRAWSKI, Ostrawa, CZ

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MACIEJ KAPKOWSKI, Żeliszewice, PL

KAROLINA WIECZOREK, Jastrzębie-Zdrój, PL

GABRIELA ZELENKOVA, Bohumín, CZ

TOMAS ZELENKA, Bohumín, CZ

VACLAV SLOVAK, Staré Město, CZ

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak,
Dąbrowa Górnicza, PL**

(54) Tytuł:

Sposoby syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów na bazie materiałów węglowych

PL 247281 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sposoby syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów w oparciu o materiały węglowe z grupami: -COOH i/lub -OH albo -NO₂ albo -COONH₄.

Porowate materiały węglowe w ciągu ostatnich kilkunastu lat zyskały na dużym znaczeniu i zainteresowaniu ze względu na ich właściwości. Obecnie materiały te są szeroko stosowane w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu gazów, do magazynowania energii (superkondensatory) lub jako nośniki katalizatorów [P. Veselá i wsp., Optimisation of thermoporometry measurements to evaluate mesoporous organic and carbon xero-, cryo- and aerogels, *Thermochimica Acta*. 621 (2015) 81-89]. Głównym powodem ich coraz powszechniejszego stosowania jest niska cena, nietoksyczność, stabilność, praktycznie nieograniczone źródło ich produkcji, a przede wszystkim możliwość dostosowania ich porowatości oraz modyfikacji właściwości powierzchni. Różnorodność właściwości adsorpcyjnych porów (średnica mikroporów < 2 nm, średnica mezoporów w zakresie 2-50 nm, średnica makroporów > 50 nm) skutkuje ich przyszłymi zastosowaniami. Mikropory są idealne do adsorpcji w fazie ciekłej i gazowej. Natomiast mezopory nadają się do zastosowań w fazie ciekłej (takich jak kataliza, separacja) ze względu na ich rozmiar, który umożliwia wysokie obciążenie dostępnych miejsc aktywnych i zapewnia wydajne przenoszenie cieczy przez dyfuzję. Z drugiej strony makroporowatość materiału przyczynia się do lepszej dyfuzji reagentów [R.J. White i wsp., Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3401-3418]. Dlatego materiały węglowe o hierarchicznej strukturze porów ułatwiają szybki transport przez materiał, ze względu na porowatość wzajemną, w konsekwencji cząsteczki mogą łatwo i skutecznie uzyskać dostęp do mezoporów i mikroporów przez system makroporowaty. Aktywność katalityczną tych materiałów węglowych przypisuje się defektom strukturalnym (np. tlenki powierzchniowe, domieszkowanie heteroatomów) i unikalnym właściwościom elektronowym, które powodują powstawanie charakterystycznych miejsc kwasowych, zasadowych lub redoks [L.J. Konwar i wsp., SO₃H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11576-11630]. Do efektywnego wykorzystania materiałów węglowych w zastosowaniach katalitycznych niezbędna jest odpowiednia chemia powierzchni (grupy powierzchniowe).

Generalnie wyróżnia się dwa rodzaje syntezy uporządkowanych materiałów węglowych: syntezę miękkiego i twardego odwzorowania. Metoda twardego odwzorowania polega na otrzymywaniu mezoporowatych węgli w dwóch etapach. Pierwszy z nich opiera się na przygotowaniu mezostrukturalnej matrycy krzemionkowej, natomiast drugi na wypełnianiu mezoporów krzemionki prekursorem węglowym i metalem lub jego tlenkiem. Następnie prowadzi się proces karbonizacji i usunięcia krzemionki w oparciu o roztwór wodorotlenku sodu albo kwasu fluorowodorowego. W syntezie miękkiego odwzorowania matrycą są kopolimery trójblokowe, ponadto został wyeliminowany etap syntezy matrycy krzemionkowej [J. Choma i wsp., *Otrzymywanie i właściwości uporządkowanych mezoporowatych węgli z nanocząstkami metali i tlenków metali*, *Biuletyn WAT* Vol. LXI (2012), Nr 2].

Do porowatych materiałów węglowych zaliczają się przede wszystkim węgle aktywne, a także molekularne sита węglowe, aktywne włókna węglowe, membrany węglowe oraz nanorurki węglowe [L. Czepirski, *Porowate materiały węglowe w układach magazynowania energii*, *Gospodarka surowcami mineralnymi*, Tom 23, Zeszyt specjalny 3 (2007), 75-84]. Struktura węgli aktywnych wyróżnia się dużą porowatością. Powierzchnia porowata tych materiałów wydaje się być skomplikowana, głównie ze względu na obecność nieregularnie ułożonych mikroporów, jak również makro- i mezoporów. Porowatość węgli aktywnych nie jest naturalną cechą tych materiałów, jest ona uzyskiwana podczas syntezy węgli aktywnych w procesie tzw. aktywacji. W jej wyniku otrzymuje się system mikroporów [J. Ryzkowski, *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, Rzeszów: Uniwersytet Rzeszowski, 2012].

Zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych w katalizie jest podyktowane ich stabilnością, odpornością termiczną, a także dużą powierzchnią właściwą oraz łatwością ich modyfikacji. W większości przypadków mezoporowate materiały węglowe są wykorzystywane jako nośniki dla nanocząstek metali, ale istnieją również przykłady zastosowania ich jako katalizatorów, chociażby w katalizie kwasowej. Przykładem może być węgiel CMK-5, który został sfunkcjonalizowany grupami sulfonowymi. Zsyntetyzowany CMK-5/SO₃H zastosowano w katalizowaniu reakcji estryfikacji kwasu octowego etanolem z 80% wydajnością do octanu etylu prowadząc reakcję przez 6 godzin w temp. 70°C. Katalizator węglowy zsyntetyzowany wg. autorów był stabilniejszy i bardziej odporny na proces hydrolizy

w porównaniu do analogicznego katalizatora zsyntetyzowanego na bazie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki [X. Wang i wsp., Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2395].

Modyfikacje powierzchni węgla aktywnego grupami sulfonowymi ($-\text{SO}_3\text{H}$) oraz zastosowanie zsyntetyzowanych materiałów m.in. w reakcjach acetalizacji opisano również w publikacji [F.C. Ballotin i wsp., Amphiphilic acid carbon catalysts produced by bio-oil sulfonation for solvent-free glycerol ketonization, 274 (2020) 117799]. Autorzy prowadzili syntezę solketalu z gliceryny i acetonu w stosunku molowym odpowiednio 1:10, w temperaturze 25–55°C przez 2 godziny z konwersją do solketalu 93–98%.

Węgiel aktywny modyfikowany związkami azotu i manganu pod kątem aktywności katalitycznej został również zbadany w reakcji selektywnej redukcji NO amoniakiem (skład mieszanki: 800 ppm NO, 800 ppm NH_3 , 3% O_2 , He). Badanie prowadzono w trzech różnych temperaturach: 1073 K, 573 K i 413 K przy szybkości przepływu gazu 100 ml/min; masa katalizatora: 400 mg. Wyniki przeprowadzonego eksperymentu pokazują, iż nośniki, a także katalizatory modyfikowane manganem, posiadają lepsze właściwości katalityczne w temperaturze 413 K (konwersja NO ok. 94%), niż niemodyfikowany węgiel aktywny (konwersja NO ok. 6%). [T. Grzybek i wsp., *Badanie węgla aktywnego modyfikowanego związkami azotu i manganu w reakcji redukcji tlenu azotu amoniakiem*, *Gospodarka surowcami mineralnymi*, Tom 23, Zeszyt specjalny 3 (2007), 133–142].

Mezoporowate materiały węglowe stanowią obiekt zainteresowania pod kątem wykorzystania ich w procesie utleniającego odwodornienia alkanów (ODH) podczas wytwarzania olefin. Pierwotnie, obiecującymi katalizatorami w tym procesie były materiały węglowe o strukturze mikroporowatej (węgiel aktywny), głównie ze względu na ich rozwiniętą powierzchnię właściwą, a także na ich przyjazny środowisku charakter. Przetestowano jednak inne materiały niż popularny węgiel aktywny – jednym z przykładów mogą być aktywowane nanowłókna węglowe jako katalizator w reakcji ODH (utleniającego odwodnienia etylobenzenu do styrenu). Aktywność katalityczna tych nanomateriałów była zależna od średnicy porów, jakimi charakteryzował się ten materiał. W porach o średnicy mniejszej niż 1,2 nm odkładał się depozyt węglowy, co powodowało dezaktywację katalizatora. Innym przykładem zastosowania nanomateriałów w tej samej reakcji był eksperyment wykorzystujący tzw. nanocebunki węglowe. Materiał ten cechuje się wielowarstwową strukturą. Wyniki tego badania pokazały, iż ów materiał węglowy posiadał wyższą aktywność katalityczną, niż inne materiały takie jak nanowłókna węglowe czy grafit, co prawdopodobnie wynikało z doskonałej dystrybucji tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni tegoż materiału [S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, *Mezoporowate materiały węglowe jako obiecujące katalizatory utleniającego odwodornienia alkanów*, *Chemicz.*, Vol. 70, 6 (2016), 298–309].

Znany jest sposób syntezy nowych cyklicznych acetalu w oparciu o klasyczną syntezę organiczną z zastosowaniem współrozpuszczalników (toluen lub benzen) oraz kwasowego katalizatora (kwas p-toluenosulfonowy lub p-toluenosulfonian pirydyny) i zastosowanie aparatu Deana-Starka do azeotropowego usuwania wody. Reakcję prowadzono w czasie 4–5 godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. W konsekwencji pochodne acetalowe (E)-3,3,7-trimetylo-4-okten-1-olu w reakcji z 1,2-diolami uzyskano z wydajnością 80–87%. [R. Obara i wsp. Nowe cykliczne acetale oraz sposób wytwarzania nowych cyklicznych acetalu, **PL181907**].

Podobne rozwiązanie opisano w innym patencie polskim, w którym opisano reakcję acetalizacji cytralu glikolami prowadzoną się w środowisku średnio polarnych rozpuszczalników (chloroform lub toluen), tworzących azeotropy z wodą, w obecności soli nieorganicznych (NH_4Cl lub $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) stosowanych w ilości 0,1–2% wagowych w stosunku do masy cytralu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, przez 4 godziny lub do wydzielenia się warstwy wodnej z wydajnością 82–90%. [J. Kula i wsp., *Sposób wytwarzania cyklicznych acetalu cytralu*, na drodze acetalizacji cytralu glikolami, **PL174514**].

Opisano również zastosowanie nanocząstek Re i/lub Ru i/lub Rh i/lub Ir i/lub Os i/lub Mo osadzonych na krzemionce zol-żelowej syntetyzowanej metodą Stöbera w reakcjach acetalizacji: gliceryny i/lub glikolu propylenowego i/lub glikolu etylenowego i/lub 1,5-pentanodiolu w obecności acetonu i/lub 2-butanonu i/lub 3-butanonu. Reakcje prowadzono w temp. 25–55°C bezrozpuszczalnikowo z 10 krotnym nadmiarem molowym ketonu w czasie 0,5–20 godzin uzyskując stopień konwersji do odpowiednich cyklicznych acetalu w zakresie 53,1–94% [M. Kapkowski i wsp. Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw, **PL238647**] oraz [M. Kapkowski i wsp. Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu w reakcji alkoholi z ketonami **PL229330**].

Znany jest też sposób syntezy cyklicznych acetali lub ketali poprzez reakcję polioliu z nadmiarem aldehydu lub ketonu o 1 do 6 atomach węgla, w obecności katalizatora kwasowego (kwas p-toluenosulfonowy), w którym część aldehydu lub ketonu jest zastępowana świeżym aldehydem lub ketonem o zawartości wody mniejszej lub równej 1%. Reakcję prowadzono w układach: glikol propylenowy i/lub etylenowy i/lub gliceryna i/lub trimetylopropan w reakcji z odpowiednimi aldehydami lub ketonami o temp. wrzenia poniżej 110°C w czasie 8–12 godzin, w stosunku molowym polioli do aldehyd/keton odpowiednio 1:4, mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod refluksiem przez 30 min z wydajnością 97–99,5% [B. Bruchmann i wsp., Preparation of cyclic acetals or ketals, **US5917059A**].

Opisano też proces ciągłej syntezy cyklicznych acetali lub ketali w oparciu o kwasowe żywice jonowymienne (Amberlyst 15 DRY) w stosunku molowym polioli do aldehyd/keton odpowiednio 1 do 3. Reakcję prowadzono w temp. 22–45°C przez okres 63–193 godzin uzyskując wydajność syntezy na poziomie 94–97,7% [D. Latham i wsp., Production of cyclic acetals or ketals using solid acid catalyst, **US8829206B2**].

W literaturze spotyka się doniesienia o otrzymywaniu [2,2-dimetyl-1,3-dioksolan-4-yl]metanolu z gliceryny i acetonu z 95% wydajnością. Z publikacji N. W. Fadnavis i wsp., Synthesis, 4 (2009) 0557–0560 znany jest sposób, w którym glicerynę ogrzewano 2 godziny w refluksie z dodatkiem kwasu 12-molibdenofosforowego w toluenie, drugi etap obejmował dodatek acetonu oraz sześciogodzinne ogrzewanie mieszaniny w refluksie w obecności sit molekularnych.

Zbliżone wyniki (89% wydajność otrzymywania solketalu) osiągnięto ogrzewając mieszaninę gliceryny i acetonu w kwasie p-toluenosulfonowym na sitach molekularnych A4 przez 2 godziny [D.Y. He i wsp., Synthetic Communications, 22 (1992) 2653–2658].

Inny sposób prowadzenia reakcji opisano dla katalizatora amberlyst-35. Reakcję prowadzono w dichlorometanie w zakresie temperatur 38,1–40,0°C przez 8 h otrzymując z 88% wydajnością [2,2-dimetyl-1,3-dioksolan-4-yl]metanol oraz niewielką ilość drugiego sześciocząłowego acetalu jako produktu ubocznego [J. Deutsch i wsp., J. Catal. 245 (2007) 428–435]. Reakcję wobec katalizatora heterogenicznego przeprowadzano również w temperaturze 70°C katalizatorem ZrO₂-SiO₂ z 89,7% selektywnością otrzymywania [2,2-dimetyl-1,3-dioksolan-4-yl]metanolu przy 90,9% konwersji gliceryny. Wydajność otrzymywania solketalu tą metodą wynosi około 81% [C. Fan i wsp., Heterocycles, 85 (2012) 2977–2986].

Otrzymywanie innych cyklicznych ketali w reakcjach dioli i acetonu (2-butanonu) 3-pentanonu opierało się na zastosowaniu podobnych rozwiązań.

Znany jest na przykład opis reakcji glikolu etylenowego z 2-butanonem, katalizowanej kompleksem miedzi [Cu^I₄Cu^{II}(mtpo)₄(H₂O)₂Cl₂]_n. Reakcję prowadzono w toluenie w temperaturze 110°C, przez 24 godziny, w rezultacie uzyskano 2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolan z wydajnością rzędu około 97% [Z.P. Han i wsp., Inorganic Chemistry Communications, 22 (2012) 73–76].

W innym rozwiązaniu zastosowano materiał hybrydowy wykonany z włókna poliakrylonitrylowego o znacznym stopniu kwasowości, reakcję prowadzono w refluksie, jako rozpuszczalnik zastosowano cykloheksan, otrzymując 2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolan z wydajnością rzędu około 96% [L. Shao i wsp., Monatshefte für Chemie, 143 (2012) 1199–1203].

Podobne wyniki (około 95% wydajność otrzymywania 2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu) osiągnięto na katalizatorze MNPsSi-PPh₃-SO₃H, prowadząc reakcję w cykloheksanie przez 2 godziny w temperaturze 80,8°C [P. Wang i wsp., Catalysis Letters, 135 (2010) 159–164].

Pierwotnie 2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolan otrzymywano w reakcji 1,2-propanodiolu z 2-butanonem w obecności benzenu z udziałem kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora [R. Salmi, Chemische Berichte, 72 (1939) 600–602].

Opisano również reakcję 1,2-propanodiolu z 2-butanonem, w której z 72,7% wydajnością otrzymywano 2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolan w wyniku zastosowania adduktu siarczanu dimetylu-formylomorfolina w dichlorometanie przez 24 godziny w temperaturze pokojowej [W. Kantelehner i wsp., Liebigs Annalen der Chemie, 2 (1980) 246–252]. Opisano również metodę wytwarzania 2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolanu na katalizatorze amberlyst A15 w obecności sit molekularnych 4A. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, jako rozpuszczalnik zastosowano tetrahydrofuran. Wydajność otrzymywania cyklicznego acetalu wynosiła około 48% [J. C. Meslard, Bulletin de la Société Chimique de France, 1 (1985) 84–89].

W literaturze spotyka się również doniesienia o niskotemperaturowym (21°C) procesie wytwarzania 2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolanu z udziałem kwasu dichlorooctowego przez 12 godzin, z 79% wydajnością [J. Gelas i wsp., Canadian Journal of Chemistry, 61 (1983) 1487–1493].

Opisano również reakcję 1,3-propanodiolu z 2-butanonem prowadzoną w temperaturze pokojowej przez 24 godziny w obecności tetrahydrofuranu na katalizatorze amberlyst A15 w obecności sit molekularnych 4A. Wydajność otrzymywania 2-etylo-2-metylo-1,3-dioksanu wynosiła około 32% [J. C. Meslard, Bulletin de la Societe Chimique de France, 1 (1985) 84–89].

Mankamentami wyżej wymienionych metod otrzymywania cyklicznych ketali lub acetalu jest konieczność stosowania silnych kwasów, bezwodne środowisko reakcji oraz w zależności od układu duży rozrzut wydajności reakcji (32–95%) i nieselektywność otrzymywanych produktów. Ponadto w zależności od reakcji istnieje konieczność prowadzenia procesu syntezy 1,3-dioksolanów w wysokiej temperaturze (20–100°C), bądź w relatywnie długim czasie reakcji (1,5–8 godzin). Opisane rozwiązania wymagają stosowania dodatku mocnych kwasów nieorganicznych. Ponadto opisane dotychczas rozwiązania wymagają udziału dodatkowych rozpuszczalników organicznych, atmosfery ochronnej, bądź inicjatorów reakcji. W wielu przypadkach proces otrzymywania 1,3-dioksolanu jest czasochłonny, brak również informacji na temat możliwości ponownego wykorzystania katalizatora w kolejnych reakcjach.

Wodorozpuszczalne nanorurki modyfikowane powierzchniowo grupami $-\text{COONH}_4$ pozyskano jako handlowy materiał odniesienia. Synteza węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami: $-\text{OH}$ i/lub $-\text{COOH}$ bądź $-\text{NO}_2$ została wcześniej opisana w jednej z autorskich publikacji twórców niniejszego wynalazku [P. Bulavová i wsp., Facile synthesis of soft-templated carbon monoliths with hierarchical porosity for fast adsorption from liquid media, Microporous Mesoporous Mater., 272 (2018) 155–65], tak otrzymane materiały węglowe wykorzystane zostały w rozwiązaniach opisanych w przykładach niniejszego wynalazku. Przewagą opracowanych materiałów w odniesieniu do tych opisanych w literaturze jest wąski zakres dystrybucji makroporów i mikroporów umożliwiający lepszą dyfuzję reagentów i pozwalający na szybszą i bardziej wydajną syntezę cyklicznych ketali/acetalu. Ponadto węgle modyfikowane powierzchniowo grupami $-\text{NO}_2$ są bardziej reaktywne ze względu na wyższą elektroujemność azotu i tlenu, a w konsekwencji większą dostępność wolnych par elektronowych w reakcjach acetalizacji. Węgla modyfikowane powierzchniowo grupami: $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ lub $-\text{NO}_2$ lub $-\text{COONH}_4$ charakteryzują się wyjątkową stabilnością działania i mogą pracować bez dezaktywacji w reaktorach przepływowych przez okres około 90 godzin zapewniając konwersję do odpowiednich pochodnych 1,3-dioksolanów na stabilnym poziomie $> 90\%$.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie bardziej efektywnych i mniej energochłonnych sposobów syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów, w oparciu o katalizator na bazie materiałów węglowych z wybranymi grupami kwasowymi.

Istotę wynalazku stanowi sposób syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów na bazie materiałów węglowych, o strukturze przedstawionej na wzorze ogólnym 1, w którym poszczególne podstawniki R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru ($-\text{H}$) lub grupę metylową ($-\text{CH}_3$) lub grupę etylową ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) lub grupę hydroksyalkilową ($-\text{CH}_2\text{OH}$), polegający na tym, że do reaktora periodycznego wprowadza się heterogeniczny katalizator, polialkohol oraz keton albo aldehyd, dobierając ilości składników tak, aby stosunek masy katalizatora do jednostki objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 4,0 mg/ml do 17,0 mg/ml, korzystnie 5 mg/ml, natomiast stosunek molowy polialkoholu do ketonu albo aldehydu w mieszaninie reakcyjnej był równomolowy lub korzystnie z nadmiarem ketonu albo aldehydu, najkorzystnie z nadmiarem od 8 do 10-krotnym, przy czym:

- jako katalizator stosuje się odmianę alotropową węgla z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$,
- jako polialkohol stosuje się poliol wybrany spośród: glikol propylenowy, glikol etylenowy, gliceryna,
- jako keton stosuje się: aceton lub 2-butanon lub 3-pentanon,
- jako aldehyd stosuje się: acetaldehyd,

następnie reaktor zamyka się, po czym doprowadza się do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej poddając mieszaninę reakcyjną sonikacji ultradźwiękami, w kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C, korzystnie 55°C, w czasie od ≥ 1 minuty do 100 minut, korzystnie 70 minut, następnie oddziela się katalizator, korzystnie przez dekantację i wirowanie, a z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, znanym sposobem od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia oddziela się produkty główne w postaci pochodnych 1,3-dioksolanów, to jest cyklicznych ketali lub acetalu.

Korzystnie, na etapie poddawania mieszaniny reakcyjnej działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C, po upływie co najmniej 20% czasu reakcji, ale nie później niż po upływie 80% czasu reakcji,

do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się sита molekularne, dobierając ilości składników tak, aby stosunek masy sit molekularnych w jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 0,02 g/ml do 0,40 g/ml, korzystnie 0,2 g/ml. Sita molekularne pochłaniają wodę z reakcji i pozwalają na zwiększenie jej wydajności.

Korzystnie, stosuje się polialkohol o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–3,0% obj.

Korzystnie, stosuje się keton o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,3–1,0% obj.

Korzystnie, stosuje się aldehyd o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–1,0% obj.

Nadmiar wody w substratach nie jest korzystny, im jest jej mniej tym lepiej. Wychodząc z odwodnionego substratu jest jej mniej do pochłonięcia przez sита molekularne.

Korzystnie, katalizator stosuje się w postaci granulatu lub proszku.

Korzystnie, jako katalizator stosuje się węgiel amorficzny otrzymany na drodze pirolizy związków organicznych, z grupami -COOH i/lub -OH albo -COONH₄ albo -NO₂.

Korzystnie, jako katalizator stosuje się nanorurki węglowe z grupami -COOH i/lub -OH albo -COONH₄ albo -NO₂.

Korzystnie, jako sита molekularne stosuje się glinokrzemiany.

Korzystnie, jako sита molekularne stosuje się sита molekularne 3A albo 4A.

Korzystnie, proces sonikacji mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się ultradźwiękami o częstotliwości od 25 do 50 kHz, najkorzystniej 35 kHz, w czasie od ≥ 1 do 20 minut.

Korzystnie, etap, w którym mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C prowadzi się mieszając reagenty z prędkością od 200 do 700 obr./min., najkorzystniej z prędkością 300 obr./min., najkorzystniej za pomocą mieszadła magnetycznego lub mechanicznego.

Korzystnie, mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C ogrzewając reaktor oporowo.

Korzystnie, produkty główne w postaci cyklicznych ketali lub acetali oddziela się od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia wchodzących w skład mieszaniny poreakcyjnej prowadząc proces wysalania z fazy wodnej warstwy organicznej i jej destylacji.

Korzystnie, po oddzieleniu katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej, produkt oczyszcza się na zimno przez warstwę silikażelu i/lub węgla aktywnego.

Istotę wynalazku stanowi również sposób syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów na bazie materiałów węglowych, o strukturze przedstawionej na wzorze ogólnym 1, w którym poszczególne podstawniki R¹, R², R³, R⁴ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru (-H) lub grupę metylową (-CH₃) lub grupę etylową (-CH₂CH₃) lub grupę hydroksyalkilową (-CH₂OH), polegający tym, że do zbiornika reaktora przepływowego wprowadza się węzami wprowadzającymi polialkohol oraz keton albo aldehyd, dobierając ilości składników tak, aby stosunek molowy polialkoholu do ketonu albo aldehydu w mieszaninie reakcyjnej był równomolowy lub korzystnie z nadmiarem ketonu albo aldehydu, najkorzystnie z nadmiarem od 8 do 10-krotnym, przy czym:

- jako polialkohol stosuje się poliol wybrany spośród: glikol propylenowy, glikol etylenowy, gliceryna,
- jako keton stosuje się: aceton lub 2-butanon lub 3-pentanon,
- jako aldehyd stosuje się: acetaldehyd,

następnie za pomocą pompy wymusza się obieg mieszaniny reakcyjnej wyprowadzając ją węzem wyprowadzającym ze zbiornika reaktora przepływowego, a następnie przepuszczając przez kolejno następujące po sobie elementy:

- najpierw przez pierwszą rurkę zawierającą złożę heterogenicznego katalizatora, tak aby stosunek masy katalizatora do całkowitej jednostki objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 4,0 mg/ml do 17,0 mg/ml, korzystnie 5 mg/ml, przy czym jako katalizator stosuje się odmianę alotropową węgla z grupami -COOH i/lub -OH albo -COONH₄ albo -NO₂,

następnie przez drugą rurkę wypełnioną sitami molekularnymi, tak aby stosunek masy sit molekularnych w całkowitej jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 0,02 g/ml do 0,40 g/ml, korzystnie 0,2 g/ml,

a reakcję prowadzi się przepływowo, w procesie ciągłym, zawracając mieszaninę reakcyjną węzem zawracającym do zbiornika reaktora, z szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej od ≥ 1 do 120 ml/min., korzystnie 80 ml/min., stale poddając mieszaninę reakcyjną działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C, korzystnie 55°C, w czasie od ≥ 1 minuty do 100 minut, korzystnie 70 minut, następnie mieszaninę poreakcyjną odprowadza się ze zbiornika reaktora poprzez zawór

spustowy i znanym sposobem od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia oddziela się produkty główne w postaci pochodnych 1,3-dioksolanów, to jest cyklicznych ketali lub acetali.

Korzystnie, stosuje się polialkohol o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–3,0% obj.

Korzystnie, stosuje się keton o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,3–1,0% obj.

Korzystnie, stosuje się aldehyd o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–1,0% obj.

Nadmiar wody w substratach nie jest korzystny, im jest jej mniej tym lepiej. Wychodząc z odwodnionego substratu jest jej mniej do pochłonięcia przez sita molekularne. Korzystnie, katalizator stosuje się w postaci granulatu lub proszku.

Korzystnie, jako katalizator stosuje się węgiel amorficzny otrzymany na drodze pirolizy związków organicznych, z grupami -COOH i/lub -OH albo -COONH₄ albo -NO₂. Korzystnie, jako sita molekularne stosuje się glinokrzemiany.

Korzystnie, jako sita molekularne stosuje się sita molekularne 3A albo 4A. Korzystnie, etap, w którym mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C prowadzi się mieszając reagenty z prędkością od 200 do 700 obr./min., najkorzystniej z prędkością 300 obr./min., najkorzystniej za pomocą mieszadła magnetycznego lub mechanicznego.

Korzystnie, po oddzieleniu produktu od mieszaniny poreakcyjnej, produkt oczyszcza się na zimno przez warstwę silikażelu i/lub węgla aktywnego.

Korzystnie, produkty główne w postaci cyklicznych ketali lub acetali oddziela się od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia wchodzących w skład mieszaniny poreakcyjnej prowadząc proces wysalania z fazy wodnej warstwy organicznej i jej destylacji.

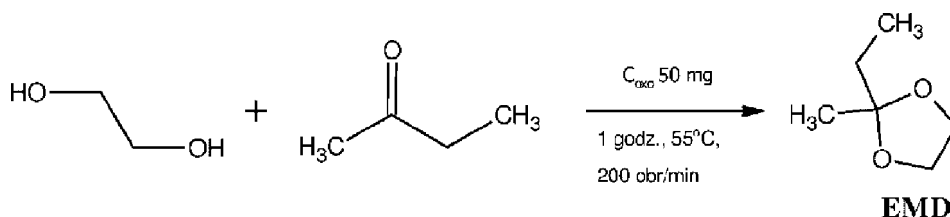
Do podstawowych zalet rozwiązania według wynalazku należą:

- wspomaganie syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów z udziałem materiałów węglowych w postaci proszku lub granulatu (węgiel aktywny, sadza, nanorurki węglowe, grafen) pozwala na redukcję kosztów produkcji cyklicznych acetali lub ketali śr. ok. 15–25% oraz nie generuje odpadów niebezpiecznych;
- materiały węglowe z grupami -OH i/lub -COOH bądź -NO₂ bądź -COONH₄ charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą pozwalając na szybszą dyfuzję reagentów, jednocześnie pozwalając na szybsze osiągnięcie stanu równowagi (krótszy czas prowadzenia reakcji);
- sposoby prowadzenia syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów zarówno w procesie periodycznym jak i ciągłym pozwalają na łatwe oddzielenie syntezowanych cyklicznych acetali albo ketali od mieszaniny poreakcyjnej;
- eliminacja konieczności stosowania dodatku kwasów organicznych/nieorganicznych jaka obowiązywała w znanych metodach, dzięki czemu poprawiono ekonomikę oraz walory ekologiczne syntezy cyklicznych acetali lub ketali;
- rozwiązanie według niniejszego wynalazku umożliwia syntezę różnych pochodnych 1,3-dioksolanów z selektywnością w zakresie 40–100%;
- niska temperatura prowadzonego procesu (25–105°C);
- brak konieczności stosowania dodatkowych kosolwentów i atmosfery ochronnej (azot lub argon);
- czystość syntetyzowanych pochodnych 1,3-dioksolanów jest znacznie większa w porównaniu z metodami stosowanymi klasycznie z uwagi na duże właściwości adsorbcyjne zanieczyszczeń i/lub produktów ubocznych przez węgle z grupami -OH i/lub -COOH bądź -NO₂ bądź -COONH₄;
- łatwa, tania i niskoemisyjna utylizacja spaleniowa zużytego katalizatora z możliwością odzysku energii.

Sposoby syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów stanowiące istotę wynalazku zostały bliżej wyjaśnione w przykładach 1–9, natomiast na rysunku fig. 1 zaprezentowano schematycznie sposób syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów dokonywany przy zastosowaniu reaktora przepływowego w procesie ciągłym. Wzór ogólny 1 opisuje wszystkie możliwe pochodne 1,3-dioksolanów syntetyzowanych wg. wynalazku, gdzie poszczególne podstawniki R¹, R², R³, R⁴ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru (-H) lub grupę metylową (-CH₃) lub grupę etylową (-CH₂CH₃) lub grupę hydroksyalkilową (-CH₂OH).

Przykład 1

Synteza 2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu – EMD (schemat 1) z udziałem proszku węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}).

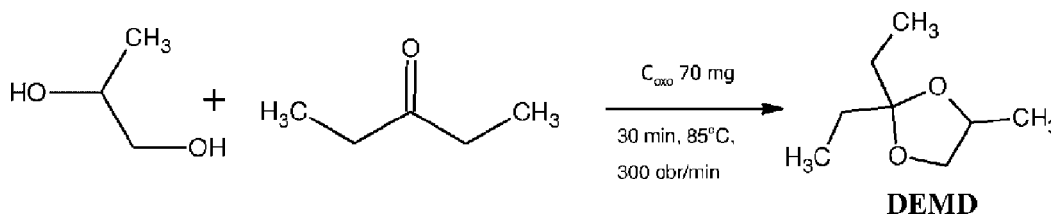
**Schemat 1**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 50 mg katalizatora w postaci proszku węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}), 0,28 ml glikolu etylenowego o czystości 99% (5 mmol) oraz 4,49 ml 2-butanonu o czystości 99,7% (50 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu do 2-butanonu wyniósł 1:10. Fiolkę zaopatrzono w mieszadełko magnetyczne i szczelnie zamknięto septą, następnie umieszczono na 15 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 35 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 55°C przez 1 godzinę, mieszając reagenty z prędkością 200 obr./min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą (4x4 cm³), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 150°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ¹H NMR w D₂O stwierdzając dla katalizatora C_{oxo} – 66,9% konwersję glikolu etylenowego z selektywnością syntezy EMD 100%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem CaCl₂.

Przykład 2

Synteza 2,2-dietylo-4-metylo-1,3-dioksolanu – DEMD (schemat 2) z udziałem proszku węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}).

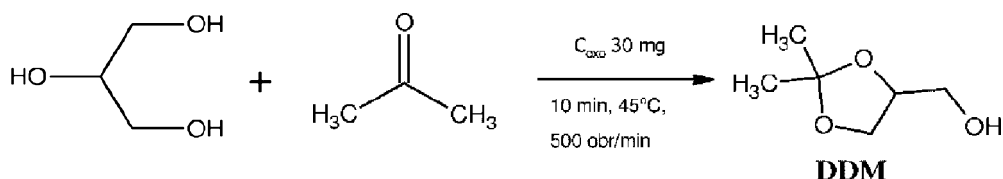
**Schemat 2**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 70 mg katalizatora w postaci proszku węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}), 0,37 mL glikolu propylenowego o czystości 99% (5 mmol) oraz 3,78 ml 3-pentanonu o czystości 98,0% (35 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu do 3-pentanonu wyniósł 1:7. Fiolkę zaopatrzono w mieszadełko magnetyczne i szczelnie zamknięto septą, następnie umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 40 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 85°C przez 30 minut, mieszając reagenty z prędkością 300 obr./min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą (4x4 cm³), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 120°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ¹H NMR w D₂O stwierdzając dla katalizatora C_{oxo} – 11,5% konwersję glikolu propylenowego z selektywnością syntezy DEMD 100%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem CaCl₂.

Przykład 3

Synteza (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanolu – DDM (schemat 3) z udziałem proszku węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}).

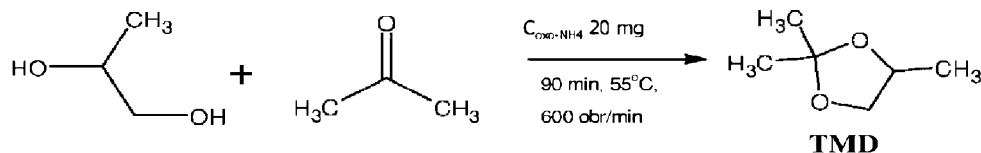
**Schemat 3**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 30 mg katalizatora w postaci proszku węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}), 0,37 ml gliceryny o czystości 99,5% (5 mmol) oraz 1,866 ml acetonu o czystości 99,0% (25 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy gliceryny do acetonu wyniósł 1:5. Fiolkę zaopatrzone w mieszadło magnetyczne i szczelnie zamknięto septą, następnie umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 30 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 45°C przez 10 minut, mieszając reagenty z prędkością 500 obr/min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą (4x4 cm³), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 170°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ¹H NMR w D₂O stwierdzając dla katalizatora C_{oxo} – 31,8% konwersję gliceryny z selektywnością syntezy DDM 85,8%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem CaCl₂.

Przykład 4

Synteza 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksolanu – TMD (schemat 4) z udziałem proszku w postaci nanorurek węglowych modyfikowanych powierzchniowo grupami -COONH₄ ($C_{oxo-NH4}$).

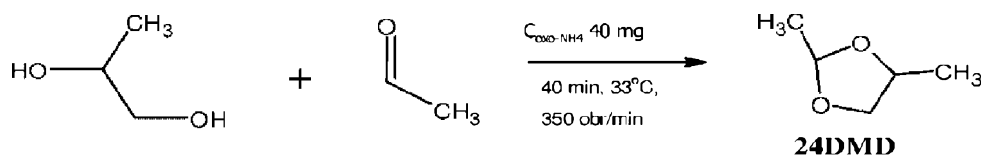
**Schemat 4**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 20 mg katalizatora w postaci proszku w postaci nanorurek węglowych modyfikowanych powierzchniowo grupą -COONH₄ ($C_{oxo-NH4}$), 0,37 ml glikolu propylenowego o czystości 99% (5 mmol) oraz 3,73 ml acetonu o czystości 99,0% (50 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu do acetonu wyniósł 1:10. Fiolkę zaopatrzone w mieszadło magnetyczne i szczelnie zamknięto septą, następnie umieszczono na 7 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 40 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 55°C przez 90 minut, mieszając reagenty z prędkością 600 obr/min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą (4x4 cm³), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 105°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ¹H NMR w D₂O stwierdzając dla katalizatora $C_{oxo-NH4}$ – 43,7% konwersję glikolu propylenowego z selektywnością syntezy TMD 98,9%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem CaCl₂.

Przykład 5

Synteza 2,4-dimetylo-1,3-dioksolanu – 24DMD (schemat 5) z udziałem proszku w postaci nanorurek węglowych modyfikowanych powierzchniowo grupami $-\text{COONH}_4^+$ ($\text{C}_{\text{oxo-NH}_4}$).

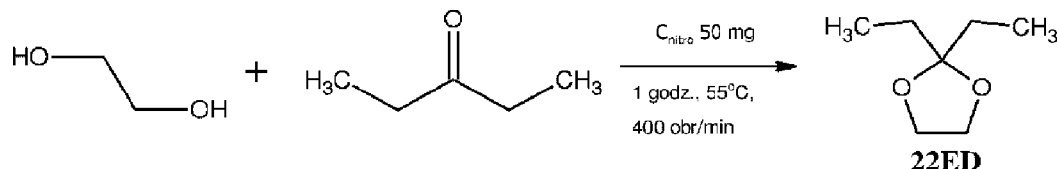
**Schemat 5**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 40 mg katalizatora w postaci proszku w postaci nanorurek węglowych modyfikowanych powierzchniowo grupą $-\text{COONH}_4$ ($\text{C}_{\text{oxo-NH}_4}$), 2,239 ml glikolu propylenowego o czystości 99% (0,3 mol) oraz 6,72 ml acetaldehydu o czystości 99,5% (1,20 mol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu propylenowego do acetaldehydu wyniósł 1:4. Fiolkę zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne i szczelnie zamkniętą septą, następnie umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 35 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 33°C przez 40 minut, mieszając reagenty z prędkością 350 obr/min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą ($4 \times 4 \text{ cm}^3$), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 50°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ^1H NMR w D_2O stwierdzając dla katalizatora $\text{C}_{\text{oxo-NH}_4}$ – 13,2% konwersję glikolu propylenowego z selektywnością syntezy 24DMD 100%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulatami CaCl_2 .

Przykład 6

Synteza 2,2-dietylo-1,3-dioksolanu – 22ED (schemat 6) z udziałem proszku węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami $-\text{NO}_2$ (C_{nitro}).

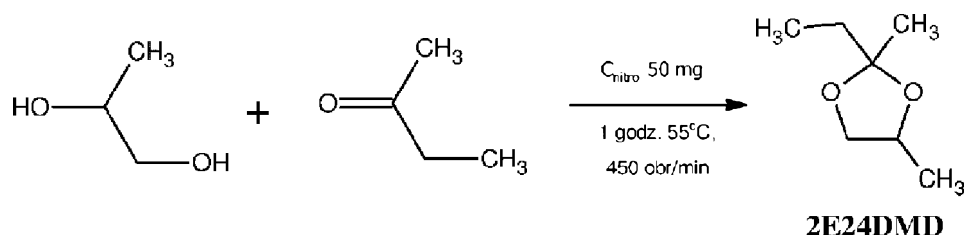
**Schemat 6**

Do szklanej fiolki o poj. 25 ml wprowadzono: 50 mg katalizatora w postaci proszku węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami $-\text{NO}_2$ (C_{nitro}), 0,28 ml glikolu etylenowego o czystości 99% (5 mmol) oraz 5,39 ml 3-pentanonu o czystości 98,0% (50 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu etylenowego do 3-pentanonu wyniósł 1:10. Fiolkę zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne i szczelnie zamkniętą septą, następnie umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 45 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle mechanicznym, prowadząc reakcję w temperaturze 55°C przez 60 minut, mieszając reagenty z prędkością 400 obr/min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą ($4 \times 4 \text{ cm}^3$), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 35°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ^1H NMR w D_2O stwierdzając dla katalizatora C_{nitro} – 61,1% konwersję glikolu etylenowego z selektywnością syntezy 22ED – 100%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulatami CaCl_2 .

Przykład 7

Synteza 2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolanu – 2E24DMD (schemat 7) z udziałem proszku węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -NO₂ (C_{nitro}).

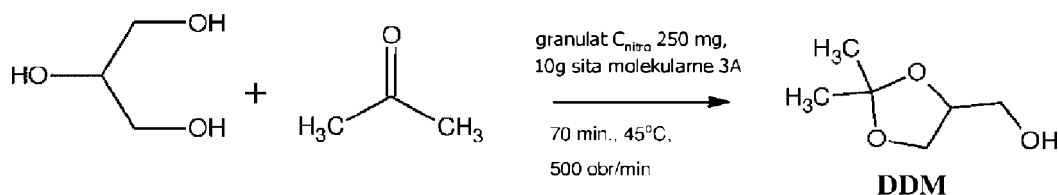
**Schemat 7**

Do szklanej fiołki o poj. 25 ml wprowadzono: 50 mg katalizatora w postaci proszku węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami -NO₂ (C_{nitro}), 0,37 ml glikolu propylenowego o czystości 99% (5 mmol) oraz 4,49 ml 2-butanonu o czystości 99,7% (50 mmol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu propylenowego do 2-butanonu wyniósł 1:10. Fiolkę zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne i szczelnie zamkniętą septą, następnie umieszczono na 20 minut w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 35 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej fiolkę umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 55°C przez 60 minut, mieszając reagenty z prędkością 450 obr/min. Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą (4x4 cm³), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 35°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ¹H NMR w D₂O stwierdzając dla katalizatora C_{nitro} – 85,1% konwersję glikolu propylenowego z selektywnością syntezy 2E24DMD – 100%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną stabilizowano żywicą Amberlite IRA96 a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem CaCl₂.

Przykład 8

Synteza (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanolu – DDM (schemat 8) z udziałem granulat węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -NO₂ (C_{nitro}).

**Schemat 8**

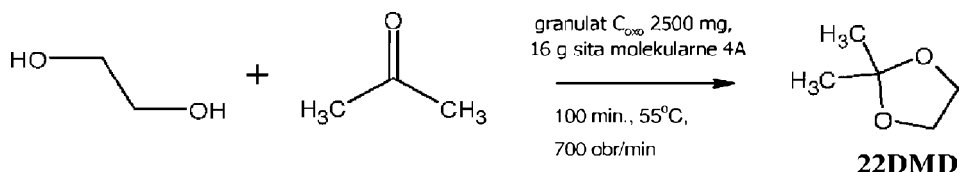
Do kolby okrągłodennej o poj. 100 ml wprowadzono 250 mg katalizatora w postaci granulatu węgla otrzymanego z pirolizy związków organicznych modyfikowanego powierzchniowo grupami -NO₂ (C_{nitro}), 24,82 ml gliceryny o czystości 99% (0,337 mol) oraz 25,18 ml acetonu o czystości 99% (0,337 mol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy gliceryny do acetonu wyniósł 1:1. Kolbę okrągłodenną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne następnie umieszczono na 4 minuty w myjce ultradźwiękowej i poddano sonikacji przy częstotliwości 40 kHz. Po upływie czasu niezbędnego do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej kolbę okrągłodenną umieszczono w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym, prowadząc reakcję w temperaturze 45°C przez 70 minut, mieszając reagenty z prędkością 500 obr./min. W 30 minucie prowadzenia reakcji w kolbie okrągłodennej umieszczono koszyk z sitami molekularnymi 3A (10 g) i prowadzono reakcję przez kolejne 40 minut.

Zawiesinę odwirowano, a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator przemyto wodą ($4 \times 40 \text{ cm}^3$), odwirowano, zdekantowano a następnie suszono w temp. 155°C do stałej masy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ^1H NMR w D_2O stwierdzając dla katalizatora C_{nitro} przy pierwszym zastosowaniu – 44,4% konwersję gliceryny z selektywnością syntezy DDM 80,2%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną przepuszczono przez warstwę 10 g silikażelu (Fluka Analytical – 60Å; 230–400 mesh) i 5 g węgla aktywnego (Chempur – Norit SX 2) w celu usunięcia jej żółtego zabarwienia. Następnie mieszaninę poreakcyjną stabilizowano Amberlite IR120- Na^+ a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem MgSO_4 .

Przykład 9

Synteza ciągła 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu – 22DMD (schemat 9) z udziałem granulatu węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}) (Fig. 1).



Schemat 9

Reaktor do ciągłej syntezy 1,3-dioksolanów (**Fig. 1**) skonstruowany jest: ze zbiornika (1) na reagenty zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną z funkcją mieszania magnetycznego lub mechanicznego i ogrzewania z kontrolą temperatury. W zbiorniku reaktora (1) zamocowane są węże (2) wprowadzające reagenty oraz wąż (3) wyprowadzający mieszaninę reakcyjną na złoża odpowiednio katalizatora (6) i adsorbenta (7) znajdujące się w osobnych połączonych kolejno po sobie U-rurkach. Obieg mieszaniny reakcyjnej ze zbiornika reaktora (1) wymuszany jest przez pompę perystaltyczną (4), a następnie mieszanina reakcyjna kierowana jest na U-rurki odpowiednio ze złożem katalizatora (6) i adsorbenta (7) znajdujące się w łaźni termostatu (5), a następnie mieszanina reakcyjna zawracana jest węzem (8) do zbiornika reaktora (1). Po zakończeniu reakcji mieszanina reakcyjna odprowadzana jest ze zbiornika reaktora (1) poprzez zawór spustowy (9) zamontowany przy dnie zbiornika reaktora (1).

Do zbiornika reaktora o pojemności 1000 ml wprowadzono: 43 ml glikolu etylenowego o czystości 99% (0,763 mol) oraz 457 ml acetonu o czystości 99% (6,11 mol). Po zmieszaniu obu reagentów stosunek molowy glikolu do acetonu wyniósł 1:8. Zbiornik reaktora z chłodnicą zwrotną oraz mieszadłem magnetycznym połączono w pętlę węzami polipropylenowymi z pompą perystaltyczną (R Doser Milestone 6), dwiema termostatowanymi U-rurkami oraz ponownie ze zbiornikiem reaktora w sposób umożliwiający swobodny przepływ mieszaniny reakcyjnej i jej stałe zawracanie do zbiornika reaktora. W pierwszej U-rurce umieszczono 2500 mg katalizatora w postaci granulatu węgla modyfikowanego powierzchniowo grupami -OH i/lub -COOH (C_{oxo}), w drugiej U-rurce umieszczono 16 g sit molekularnych 4A. Następnie po zamknięciu zbiornika reaktora reakcję prowadzono przepływowo, stale zawracając mieszaninę reakcyjną do zbiornika reaktora z szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej 80 ml/min. Zbiornik reaktora oraz obie U-rurki termostatowano w łaźni wodnej w temp. 60°C prowadząc reakcję przez 100 minut i mieszając reagenty w zbiorniku reaktora z prędkością 700 obr/min. Po zakończeniu reakcji zbiornik reaktora opróżniono poprzez zawór spustowy.

Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano w oparciu o spektroskopię ^1H NMR w D_2O stwierdzając dla katalizatora C_{oxo} – 61% konwersję glikolu etylenowego z selektywnością syntezy DMD 96,7%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną przepuszczono na zimno przez warstwę 10 g silikażelu (Fluka Analytical – 60Å; 230–400 mesh) i 5 g węgla aktywnego (Chempur – Norit SX 2) w celu usunięcia jej żółtego zabarwienia. Następnie mieszaninę poreakcyjną stabilizowano Amberlite IR120- Na^+ a pochodną 1,3-dioksolanu wydzielono poprzez wysolenie z wody oraz oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem resztek acetonu od warstwy organicznej. Produkt dosuszono bezwodnym granulem MgSO_4 .

Sposoby według wynalazku mogą być korzystnie stosowane do syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów (schematy 1–9), z zastosowaniem materiałów węglowych z grupami -COOH i/lub -OH albo -NO₂

albo $-\text{COONH}_4$ w reakcji odpowiednich polialkoholi z ketonami lub aldehydami w procesie periodycznym lub ciągłym.

Wykaz użytych oznaczeń

- 1 – zbiornik reaktora na mieszaninę reakcyjną z chłodnicą, funkcją magnetycznego lub mechanicznego i termostatowania z kontrolą temperatury
- 2 – węże wprowadzające reagenty do zbiornika reaktora
- 3 – wąż wyprowadzający mieszaninę reakcyjną na złożo katalizatora i adsorbenta
- 4 – pompa
- 5 – łąznia termostatuująca złożo katalizatora i adsorbenta
- 6 – złożo katalizatora (C_{nitro} lub C_{oxo} lub $\text{C}_{\text{oxo-NH}_4}$)
- 7 – złożo adsorbenta (sita molekularne)
- 8 – wąż zawracający reagenty i produkty reakcji do zbiornika reaktora
- 9 – zawór spustowy zbiornika reaktora odprowadzający mieszaninę poreakcyjną

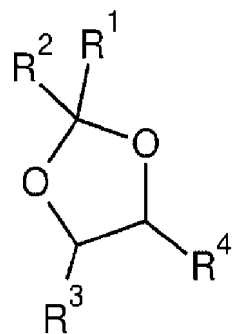
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów na bazie materiałów węglowych, o strukturze przedstawionej na wzorze ogólnym 1, w którym poszczególne podstawniki R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru ($-\text{H}$) lub grupę metylową ($-\text{CH}_3$) lub grupę etylową ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) lub grupę hydroksyalkilową ($-\text{CH}_2\text{OH}$), **znamienny tym**, że do reaktora periodycznego wprowadza się heterogeniczny katalizator, polialkohol oraz keton albo aldehyd, dobierając ilości składników tak, aby stosunek masy katalizatora do jednostki objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 4,0 mg/ml do 17,0 mg/ml, korzystnie 5 mg/ml, natomiast stosunek molowy polialkoholu do ketonu albo aldehydu w mieszaninie reakcyjnej był równomolowy lub korzystniej z nadmiarem ketonu albo aldehydu, najkorzystniej z nadmiarem od 8 do 10-krotnym, przy czym:
 - jako katalizator stosuje się odmianę alotropową węgla z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$,
 - jako polialkohol stosuje się poliol wybrany spośród: glikol propylenowy, glikol etylenowy, gliceryna,
 - jako keton stosuje się: aceton lub 2-butanon lub 3-pentanon,
 - jako aldehyd stosuje się: acetaldehyd,następnie reaktor zamyka się, po czym doprowadza się do zawieszenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej poddając mieszaninę reakcyjną sonikacji ultradźwiękami, w kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C, korzystnie 55°C, w czasie od ≥ 1 minuty do 100 minut, korzystnie 70 minut, następnie oddziela się katalizator, korzystnie przez dekantację i wirowanie, a z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, znanym sposobem od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia oddziela się produkty główne w postaci pochodnych 1,3-dioksolanów, to jest cyklicznych ketali lub acetali.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że na etapie poddawania mieszaniny reakcyjnej działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C, po upływie co najmniej 20% czasu reakcji, ale nie później niż po upływie 80% czasu reakcji, do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się sita molekularne, dobierając ilości składników tak, aby stosunek masy sit molekularnych w jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 0,02 g/ml do 0,40 g/ml, korzystnie 0,2 g/ml.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się polialkohol o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–3,0% obj.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się keton o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,3–1,0% obj.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się aldehyd o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–1,0% obj.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w postaci granulatu lub proszku.

7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się węgiel amorficzny otrzymany na drodze pirolizy związków organicznych, z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się nanorurki węglowe z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$.
9. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako sita molekularne stosuje się glinokrzemiany.
10. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako sita molekularne stosuje się sita molekularne 3A albo 4A.
11. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces sonikacji mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się ultradźwiękami o częstotliwości od 25 do 50 kHz, korzystnie 35 kHz, w czasie od ≥ 1 do 20 minut.
12. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że etap, w którym mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C prowadzi się mieszając reagenty z prędkością od 200 do 700 obr./min., najkorzystniej z prędkością 300 obr./min., korzystnie za pomocą mieszadła magnetycznego lub mechanicznego.
13. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C ogrzewając reaktor oporowo.
14. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że produkty główne w postaci cyklicznych ketali lub acetalu oddziela się od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia wchodzących w skład mieszaniny poreakcyjnej prowadząc proces wysalania z fazy wodnej warstwy organicznej i jej destylacji.
15. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że po oddzieleniu katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej, produkt oczyszcza się na zimno przez warstwę silikażelu i/lub węgla aktywnego.
16. Sposób syntezy pochodnych 1,3-dioksolanów na bazie materiałów węglowych, o strukturze przedstawionej na wzorze ogólnym 1, w którym poszczególne podstawniki R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru ($-\text{H}$) lub grupę metylową ($-\text{CH}_3$) lub grupę etylową ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) lub grupę hydroksyalkilową ($-\text{CH}_2\text{OH}$), **znamienny tym**, że do zbiornika reaktora (1) przepływowego wprowadza się węzami wprowadzającymi (2) polialkohol oraz keton albo aldehyd, dobierając ilości składników tak, aby stosunek molowy polialkoholu do ketonu albo aldehydu w mieszaninie reakcyjnej był równomolowy lub korzystnie z nadmiarem ketonu albo aldehydu, najkorzystniej z nadmiarem od 8 do 10-krotnym, przy czym:
 - jako polialkohol stosuje się poliol wybrany spośród: glikol propylenowy, glikol etylenowy, gliceryna,
 - jako keton stosuje się: aceton lub 2-butanon lub 3-pentanon,
 - jako aldehyd stosuje się: acetaldehyd,następnie za pomocą pompy (4) wymusza się obieg mieszaniny reakcyjnej wyprowadzając ją węzłem wyprowadzającym (3) ze zbiornika reaktora (1) przepływowego, a następnie przepuszczając przez kolejno następujące po sobie elementy:
 - najpierw przez pierwszą rurkę zawierającą złożę heterogenicznego katalizatora (6), tak aby stosunek masy katalizatora do całkowitej jednostki objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 4,0 mg/ml do 17,0 mg/ml, korzystnie 5 mg/ml, przy czym jako katalizator stosuje się odmianę alotropową węgla z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$,
 - następnie przez drugą rurkę wypełnioną sitami molekularnymi (7), tak aby stosunek masy sit molekularnych w całkowitej jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej mieścił się w zakresie od 0,02 g/ml do 0,40 g/ml, korzystnie 0,2 g/ml, a reakcję prowadzi się przepływowo, w procesie ciągłym, zawracając mieszaninę reakcyjną węzłem zawracającym (8) do zbiornika reaktora (1), z szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej od ≥ 1 do 120 ml/min., korzystnie 80 ml/min., stale poddając mieszaninę reakcyjną działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C , korzystnie 55°C , w czasie od ≥ 1 minuty do 100 minut, korzystnie 70 minut, następnie mieszaninę poreakcyjną odprowadza się ze zbiornika reaktora (1) poprzez zawór spustowy (9) i znanym sposobem od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia oddziela się produkty główne w postaci pochodnych 1,3-dioksolanów, to jest cyklicznych ketali lub acetalu.
17. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że stosuje się polialkohol o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–3,0% obj.

18. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że stosuje się keton o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,3–1,0% obj.
19. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że stosuje się aldehyd o zawartości wody poniżej 50,0% obj., najkorzystniej 0,5–1,0% obj.
20. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w postaci granulatu lub proszku.
21. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się węgiel amorficzny otrzymany na drodze pirolizy związków organicznych, z grupami $-\text{COOH}$ i/lub $-\text{OH}$ albo $-\text{COONH}_4$ albo $-\text{NO}_2$.
22. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że jako sita molekularne stosuje się glinokrzemiany.
23. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że jako sita molekularne stosuje się sita molekularne 3A albo 4A.
24. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że etap, w którym mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu temperatury o wartości od 25 do 105°C prowadzi się mieszając reagenty z prędkością od 200 do 700 obr./min., najkorzystniej z prędkością 300 obr./min., korzystnie za pomocą mieszadła magnetycznego lub mechanicznego.
25. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że po oddzieleniu produktu od mieszaniny poreakcyjnej, produkt oczyszcza się na zimno przez warstwę silikażelu i/lub węgla aktywnego.
26. Sposób według zastrz. 16 **znamienny tym**, że produkty główne w postaci cyklicznych ketali lub acetalu oddziela się od produktów ubocznych stanowiących pośrednie produkty niedomknięcia pierścienia wchodzących w skład mieszaniny poreakcyjnej prowadząc proces wysalania z fazy wodnej warstwy organicznej i jej destylacji.

Rysunki



Wzór 1.

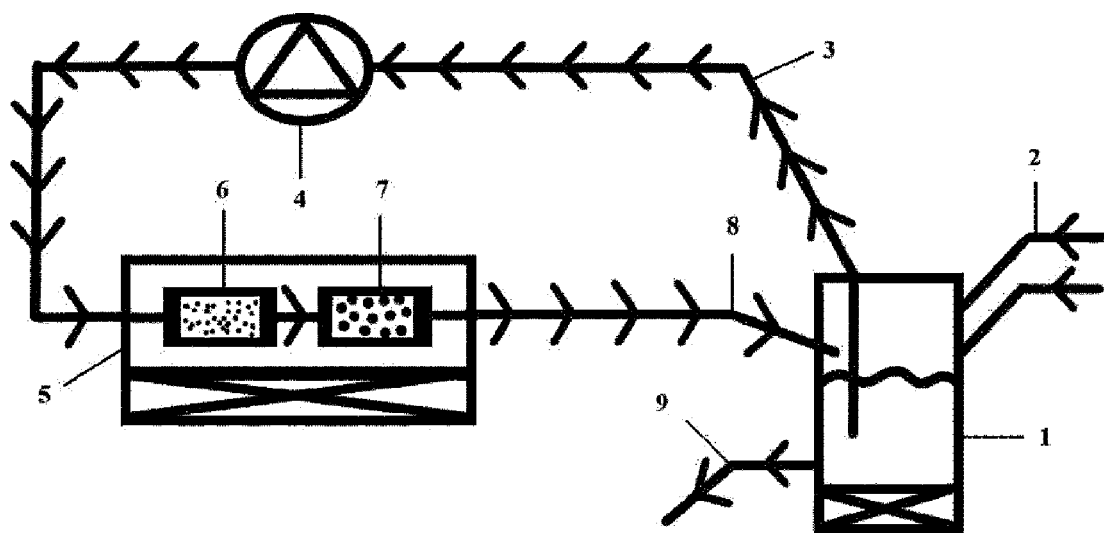


Fig. 1