



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.09.29

(21) Номер заявки
201591022

(22) Дата подачи заявки
2014.02.07

(51) Int. Cl. **C07D 313/04** (2006.01)
C07D 223/08 (2006.01)
C07D 319/12 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОВ

(31) 13154707.7

(32) 2013.02.08

(33) EP

(43) 2016.02.29

(86) PCT/EP2014/052493

(87) WO 2014/122294 2014.08.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТОТАЛ РЕСЕРЧ & ТЕХНОЛОДЖИ
ФЕЛАЙ (ВЕ)**

(72) Изобретатель:
Селс Берт, Дюсселиер Мичиель (ВЕ)

(74) Представитель:
Явкина Е.В. (RU)

(56) HARUO OGAWA ET AL.: "Facile synthesis of α -caprolactam by cyclodehydration of 6-aminocaproic acid on adsorbents", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 18, 1 January 1993 (1993-01-01), page 1393, XP055056739, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39930001393, page 1393; table 1

OOKOSHI T. ET AL.: "Zeolite-Catalyzed Macrolactonization of omega-Hydroxyalkanoic Acids in a Highly Concentrated Solution", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 39, no. 3-4, 15 January 1998 (1998-01-15), pages 293-296, XP004100946, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(97)10545-7, page 294 - 295; tables 1, 2

SHUKLA M.R. ET AL.: "Synthesis of substituted (\pm)-3,4-dihydrocoumarins using H-Y", SYNTHETIC COMMUNICATIONS: AN INTERNATIONAL JOURNAL FOR RAPID COMMUNICATION OF SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY, TAYLOR & FRANCIS INC., PHILADELPHIA, PA; US, vol. 30, no. 1, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 39-42, XP002689089, ISSN: 0039-7911, page 40

EP-A1-2407463

US-A1-2010256398

EP-A1-2264020

WO-A2-2007012979

WO-A2-2010022966

(57) Изобретение относится к процессу получения циклического эфира или циклического амида, включающему этап взаимодействия по крайней мере одной гидроксикарбоновой кислоты и/или по крайней мере одной аминокарбоновой кислоты; или ее эфира или соли; где указанная гидроксикарбоновая кислота - это 2-гидроксикарбоновая кислота или 6-гидроксикарбоновая кислота; и где указанная аминокарбоновая кислота - это 2-аминокарбоновая кислота или 6-аминокарбоновая кислота; по крайней мере с одним кислотным цеолитом, включающим две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из указанных каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 24; или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две из указанных каналных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и рамочное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 6; где каждый X - это Al или B и где способ осуществляют под давлением в пределах 0,5-20 бар.

Область изобретения

Изобретение относится к процессу получения (получения) циклических эфиров и циклических амидов, которые могут использоваться в качестве начальных продуктов для получения полимеров, таких как биополимеры.

Справочная информация об изобретении

Циклические эфиры - это полезные соединения, которые могут быть полимеризованы в полимерные материалы. Такие полимерные материалы полезны при подготовке биоразлагаемых пластиковых материалов и прочих пластиковых материалов. Циклические эфиры также полезны в качестве пластификаторов и в качестве промежуточных материалов для получения поверхностно-активных реагентов и пластификаторов.

Циклические эфиры обычно изготавливаются путем конденсирования гидроксидных кислот в олигомерный форполимер. Форполимер затем деполимеризуется в циклический эфир. Получение циклического эфира из олигомерного форполимера иногда называется реакцией стабилизации. Реакция стабилизации, как правило, проходит медленно и осуществляется партиями в течение длительного времени и с получением нежелательных побочных продуктов. Затем необходимы продолжительные процессы очистки для получения циклических эфиров требуемой чистоты.

Следовательно, остается необходимость в процессах получения циклических эфиров, который преодолевают одну или несколько из вышеупомянутых проблем. Цель настоящего изобретения заключается в создании процесса получения циклических эфиров и циклических амидов.

Краткое описание сущности изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что одна или несколько из этих целей могут быть достигнуты с помощью способа, описанного в настоящем изобретении.

Настоящее изобретение относится к процессу получения циклического эфира или циклического амида, взаимодействия, по крайней мере, одной гидроксикарбоновой кислоты и/или, по крайней мере, одной аминокарбоновой кислотой; или ее эфиром или солью; где указанная гидроксикарбоновая кислота - это 2 или 6-гидроксикарбоновая кислота; и где указанная аминокарбоновая кислота - это 2 или 6-аминокарбоновая кислота;

по крайней мере с одним кислотным цеолитом, включающим

две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из указанных каналных систем включает 10- или более -членный кольцевой канал и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 24; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две из указанных каналных систем представляют собой 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 6;

где каждый X - это Al или V.

Предпочтительно, изобретение относится процессу получения циклического эфира или циклического амида, который включает этап взаимодействия по крайней мере одной гидроксикарбоновой кислоты и/или по крайней мере одной аминокарбоновой кислотой; или ее эфиром или солью; где указанная гидроксикарбоновая кислота - это 2 или 6-гидроксикарбоновая кислота; и где указанная аминокарбоновая кислота - это 2 или 6-аминокарбоновая кислота;

по крайней мере с одним кислотным цеолитом, включающим

две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из указанных каналных систем включает 10- или более -членный кольцевой канал и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 24; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две из указанных каналных систем представляют собой 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 6;

где каждый X - это Al или V и где процесс осуществляют под давлением в пределах 0,5-20 бар.

В независимых и зависимых пунктах изложены частные и предпочитаемые характеристики изобретения. Характеристики в зависимых пунктах могут быть объединены с характеристиками независимых или прочих зависимых пунктов при необходимости.

Вышеуказанные и прочие характеристики, свойства и преимущества настоящего изобретения станут понятными из следующего подробного описания, которое иллюстрирует с помощью примеров принципы изобретения.

Краткое описание чертежей

Следующее описание чертежей (фигур) отдельных воплощений изобретения являются исключительно иллюстративными по своей цели, и они не предназначены для ограничения представленных инструкций, их применения или использования. На всех чертежах соответствующие ссылочные номера означают одни и те же или соответствующие детали и характеристики.

Фиг. 1 - график, на котором показано относительное количество молочно-кислотных олигомеров, лактида и молочной кислоты в реакторе в разные моменты, с использованием катализатора H-BEA цеолит с соотношением $Si/Al_2 = 25$;

фиг. 2А, В - график, на котором показан уровень получения лактида на каждый участок кислоты в час и на грамм цеолита в час, соответственно, для цеолитов ZSM-5 и H-BEA с разными соотношениями Si/Al₂;

фиг. 3 - график, на котором показаны относительные количества продуктов реакции, полученных с цеолитом H-BEA с соотношением Si/Al₂ = 25 для синтеза лактида, в разных растворителях;

фиг. 4 - график, на котором показаны относительные количества продуктов реакции, полученных с цеолитами H-BEA с соотношениями Si/Al₂ = 25-150 для синтеза этил гликолида из 2-гидроксипутановой кислоты.

Подробное описание изобретения

При описании процессов изобретения используемые термины должны толковаться в соответствии со следующими определениями, если иное не следует из контекста.

Термины, используемые здесь, в единственном числе включают понятия как в единственном, так и во множественном числе, если иное явно не следует из контекста.

Термины "включающий", "включает" и "включают", используемые здесь, синонимичны терминам "содержащий", "содержит" или "в который входит", "в которые входят", и эти термины являются инклюзивными или неограничивающими и не исключают дополнительные, неперечисленные члены, элементы или этапы реализации способа. Термины "включающий", "включает" и "включают" также включают в себя термин "состоящий из".

Ссылка по всему настоящему описанию на "одно воплощение" или "какое-либо воплощение" означает, что отдельные характеристики, структуры или свойства, описанные в связи с воплощением включены по крайней мере в одно воплощение настоящего изобретения. Таким образом, появление фраз "в одном воплощении" или "в каком-либо воплощении" в разных местах по всему настоящему описанию не обязательно все указывают на одно и то же воплощение, но это может быть так. Кроме того, отдельные характеристики, структуры или свойства могут сочетаться в любой подходящей манере, как это будет понятно специалисту рассматриваемой области из настоящего описания, в одном или нескольких воплощениях. Кроме того, в то время как некоторые воплощения, описанные здесь, включают некоторые, но не другие характеристики, включенные в другие воплощения, сочетания характеристик разных воплощений подразумеваются относящимися к сфере изобретения и они формируют разные воплощения, как это понятно специалистам в рассматриваемой области. Например, в следующих пунктах любые из заявленных воплощений могут использоваться в любом сочетании.

Указание числовых пределов конечными значениями включает все числа и дроби, входящие в соответствующие пределы, в том числе сами указанные конечные значения.

Если не указано иное, все термины, используемые в описании изобретения, включая технические и научные термины, имеют значение, которые как правило подразумеваются обычным специалистом в области, к которой принадлежит настоящее изобретение. Посредством дальнейшего объяснения определение терминов, используемых в описании, включено для лучшего понимания сути настоящего изобретения. Термины или определения, используемые здесь, предоставлены исключительно для упрощения понимания изобретения.

Все документы, упомянутые в настоящей заявке, полностью включены в нее через указание ссылки.

Настоящий процесс получения циклического эфира или циклического амида включает этап взаимодействия по крайней мере с одной гидроксикарбоновой кислотой и/или по крайней мере одной аминокарбоновой кислотой; или ее эфиром или солью; согласно определению, данному здесь; по крайней мере с одним кислотным цеолитом, согласно определению, данному здесь.

Предпочтительно, если настоящий процесс получения циклического эфира или циклического амида, включает этап взаимодействия по крайней мере одной гидроксикарбоновой кислоты и/или по крайней мере одной аминокарбоновой кислоты; или ее эфиром или солью; согласно определению, данному здесь; по крайней мере с одним кислотным цеолитом согласно определению, данному здесь, и процесс осуществляется под давлением в пределах 0,5-20 бар.

Термин "цеолит", используемый здесь, относится как к натуральным, так и к синтетическим микропористым кристаллиновым алюмосиликатным материалам, с определенной кристаллиновой структурой, определяемой дифракцией рентгеновских лучей. Цеолит включает систему каналов, которая может быть взаимосвязана с прочими канальными системами или кавитациями, такими как боковые карманы или клетки. Канальные системы могут быть трехмерными, двумерными или одномерными. Цеолит включает SiO₄ и тетраэдр XO₄, где X - это Al (алюминий) или B (бор). Цеолит может включать сочетание AlO₄ и тетраэдра BO₄. В предпочитаемом воплощении, X - это Al, и цеолит не включает тетраэдр BO₄. SiO₄ и тетраэдр XO₄ связаны по углам посредством общего атома кислорода. В "Атласе цеолитных рамок типов" (С. Баэрлохер, Л.Б. Мак-каскер, Д.Х. Олсон, 6 издание, Elsevier, Амстердам, 2007 г.) вместе с интернет-версией (<http://www.iza-structure.org/databases/>) составляют компендиум топологических и структурных данных о цеолитных рамках, включая типы кольцевых структур, присутствующих в цеолите и размеры каналов, определенных по каждому типу кольца. Проверенные рецепты и надлежащая лабораторная практика для синтеза цеолитов описаны в публикации "Верифицированный синтез цеолитных материалов" 2 изд. 2001 г. Имеются различные проверенные рецептуры для синтеза, включающего

тетраэдр VO_4 . Например, синтез и описание борсодержащих цеолитов, с топологией MFI описаны у Чихоки и Паразивич-Качмарска (Цеолиты 1990 г., 10, 577-582).

Подходящие цеолиты для использования в настоящем процессе, как правило, включают по крайней мере две, предпочтительно две или три, взаимосвязанные и непараллельные каналные системы где по крайней мере одна из указанных каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 по крайней мере 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы где по крайней мере две из указанных каналных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы, и структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равное 6, измеренное с помощью ЯМР;

где каждый X - это Al или B.

Используемый здесь, термин "канальная система" относится к системе параллельных и кристаллографически эквивалентных каналов, где каналы - это 8-членные или более крупные кольцевые каналы, например где каналы являются 10-членными кольцевыми каналами или 12-членными кольцевыми каналами. Соответственно, используемый здесь, термин "канал" относится к 8- или более -членным кольцевым каналам, которые входят в систему параллельных и кристаллографически эквивалентных каналов.

Подходящие цеолиты для использования в настоящем процессе включают 10- или более -членные кольцевые каналы, такие как 10-членные кольцевые каналы (10-ЧК), 12-членные кольцевые каналы (12-ЧК), или крупнее. Размер кольца каждого известного типа цеолитной рамки описан в Атласе Цеолитных рамочных типов (С. Баэрлохер, Л.Б. Мак-каскер, Д.Х. Олсон, 6 издание. Elsevier, Амстердам, 2007 г.), который включен в настоящий документ через указание ссылки.

Используемые здесь термины "8-членные кольцевые каналы" или "8-ЧК" относятся к каналу, включающему незаблокированным 8-членным кольцам, где 8-членные кольца определяют наименьший диаметр канала. 8-членное кольцо включает 8 атомов Т, и 8 чередующихся атомов кислорода (формируя кольцо), где каждый Т - это Si, Al или B. Используемые здесь термины "10-членные кольцевые каналы" или "10-ЧК" относятся к каналу, включающему незаблокированные 10-членные кольца, где 10-членные кольца определяют наименьший диаметр канала. 10-членное кольцо включает 10 атомов Т, и 10 чередующихся атомов кислорода (формируя кольцо), где каждый Т - это Si, Al или B. Используемые здесь термины "12-членные кольцевые каналы" или "12-ЧК" относятся к каналу, включающему незаблокированные 12-членные кольца, где 12-членные кольца определяют наименьший диаметр канала. 12-членное кольцо включает 12 атомов Т, и 12 чередующихся атомов кислорода (формируя кольцо), где каждый Т - это Si, Al или B. Используемые здесь, термин "10- или более -членный кольцевой канал" относится к 10-членному кольцевому каналу или крупнее, и следовательно включает, например, как 10-членные кольцевые каналы, так и 12-членные кольцевые каналы.

Структурное соотношение Si/X_2 может быть определено посредством измерений ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), более конкретно ЯМР с ^{29}Si и ^{27}Al . В предпочитаемом воплощении структурное B не имеется, и соотношение Si/X_2 равно соотношению Si/Al_2 . Определение соотношения Si/Al_2 посредством ЯМР может быть реализовано, как описано у Клиновски (Ann. Rev. Mater. Sci. 1988 г., 18, 189-218); или как описано у Г. Энгельхардт и Д. Михель (ЯМР с высоким разрешением твердого состояния кремниев и цеолитов. John Wiley & Sons, Chichester 1987 г. xiv, стр. 485.) Определение соотношения Si/B_2 посредством ЯМР может быть реализовано по описанию у Д. Тронг Он и др. (Исследования в изучении поверхностей и катализ 1995 г., 97, 535-541; Журнал катализа, ноябрь 1995 г., т. 157, номер 1, стр. 235-243).

Изобретатели настоящего изобретения обнаружили, что при использовании некоторых цеолитов в качестве катализаторов синтез циклического эфира или синтез циклического амида может быть значительно упрощен. Изобретатели настоящего изобретения обнаружили, что использование цеолитов согласно определению, данному здесь, позволяет получать циклические эфиры, такие как лактид, за один этап, таким образом обходя конденсации в форполимер и деполимеризации в циклический эфир. Кроме того, изобретатели обнаружили, что цеолиты согласно определению, данному здесь, обеспечивают отличную селективность к циклическому эфиру. Кроме того, в отличие от процесса конденсации-деполимеризации возникает значительная рацемизация при использовании цеолитов в качестве катализатора, таким образом избегая продолжительную очистку. Цеолиты - это разнородные катализаторы, и, следовательно, их легко отделить от продукта после реакции в отличие от классических однородных катализаторов, таких как серная кислота.

Настоящий процесс включает этап взаимодействия по крайней мере одной гидроксикарбоновой кислоты и/или по крайней мере одной аминокислоты; или ее эфиром или солью по крайней мере с одним кислотным цеолитом, где указанный цеолит включает

по крайней мере две, предпочтительно две или три, взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 24; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , измерен-

ное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 6, где каждый X - это Al или B, и где указанная гидроксикарбоновая кислота - это 2-гидроксикарбоновая кислота или 6-гидроксикарбоновая кислота, и где указанная аминокарбоновая кислота - это 2-аминокарбоновая кислота или 6-аминокарбоновая кислота, предпочтительно, когда "канальная система" относится к системе параллельных и кристаллографически эквивалентных каналов, где каналы - это 8-членные кольцевые каналы или крупнее.

В действительности, изобретатели обнаружили, что селективность к циклическим эфирам или амидам сильно зависит от архитектуры цеолита. Было обнаружено, что наилучшие результаты получены при использовании цеолитов, включающих по крайней мере две взаимосвязанные и непараллельные каналные системы (2D или 3D микропористая геометрия). Соответственно, цеолиты, используемые в процессе, описанном здесь, включают 2D или 3D микропористую геометрию, более конкретно взаимосвязанную 2D или 3D микропористую геометрию.

Кроме того, цеолиты, подходящие для процесса, описанного здесь, имеют каналы, которые достаточно велики, чтобы позволить провести катализ реакции от молекул гидроксикарбоновой кислоты к соответствующему циклическому эфиру. Изобретатели обнаружили, что наилучшие результаты получены с цеолитами, включающими по крайней мере один 10- или более -членный кольцевой канал.

Изобретатели настоящего изобретения, кроме того, обнаружили, что соотношение Si/X_2 в цеолитной рамке значительно влияет на пригодность цеолитов для проведения катализа реакции гидроксикарбоновых кислот с циклическими эфирами.

Соответственно, в отдельных воплощениях цеолит(ы) для использования в процессе, описанном здесь, могут включать структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равное 24, например структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равное 24, где цеолит, кроме того, включает по крайней мере две взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из взаимосвязанных и непараллельных каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы, т.е. по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы и по крайней мере одна другая каналная система включает 8- или более -членные кольцевые каналы. Примеры таких цеолитов - это цеолиты, включающие топологию, выбранную среди группы, включающей FER, MFI и MWW.

А также в следующих воплощениях обе по крайней мере из двух каналных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы. В отдельных воплощениях по крайней мере одна из каналных систем включает 12- или более -членные кольцевые каналы.

В некоторых воплощениях цеолит для использования в процессе, описанном здесь, может включать структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равное 6, например структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равное 6; где цеолит, кроме того, включает три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две из взаимосвязанных и непараллельных каналных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы, т.е. по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы, и другая каналная система включает 8- или более -членные кольцевые каналы. Примеры таких цеолитов включают, но не ограничиваясь, цеолиты, включающие топологию, выбранную среди группы, включающей BEA, FAU и MEL.

А также в следующих воплощениях три каналные системы все включают 10- или более -членные кольцевые каналы. В отдельных воплощениях по крайней мере одна из каналных систем включает 12- или более -членные каналы. В некоторых воплощениях по крайней мере две каналные системы включают 12- или более -членные кольцевые каналы. Примеры таких цеолитов включают, но не ограничиваясь, цеолиты, включающие топологию, выбранную среди группы, включающей BEA и FAU.

В отдельных воплощениях цеолит включает по крайней мере две взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из взаимосвязанных и непараллельных каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; где цеолит, кроме того, включает структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равное 24, более конкретно по крайней мере 25, например соотношение, по крайней мере, равное 30, например соотношение, по крайней мере, равное 35, например соотношение, по крайней мере, равное 40, например соотношение, по крайней мере, равное 50, например соотношение, по крайней мере, равное 60, например соотношение, по крайней мере, равное 70, например соотношение, по крайней мере, равное 80, например соотношение, по крайней мере, равное 90, например соотношение, по крайней мере, равное 100, Предпочтительно, когда цеолит включает две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из взаимосвязанных и непараллельных каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; где цеолит, кроме того, включает структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равное 24, более конкретно соотношение, по крайней мере, равное 25, например соотношение, по крайней мере, равное 30, например соотношение, по крайней мере, равное 35, например соотношение, по крайней мере, равное 40, например соотношение, по крайней мере, равное 50, например соотношение, по крайней мере, равное 60, например соотношение, по крайней мере, равное 70, например соотношение, по крайней мере, равное 80, например соотношение, по крайней мере, равное 90, или, например, соотношение, по крайней мере, равное 100, В отдельных воплощениях, цеолит включает три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы где по крайней мере две из взаимосвязанных и непараллельных каналных систем включают 10- или более -членные

кольцевые каналы; где цеолит кроме того включает структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равное 6, более конкретно, по крайней мере, 8, например соотношение, по крайней мере, равное 10, например соотношение, по крайней мере, равное 15, например соотношение, по крайней мере, равное 20, например соотношение, по крайней мере, равное 25, например соотношение, по крайней мере, равное 30, например соотношение, по крайней мере, равное 35, например соотношение, по крайней мере, равное 40, например соотношение, по крайней мере, равное 50, например соотношение, по крайней мере, равное 60, например соотношение, по крайней мере, равное 70, например соотношение, по крайней мере, равное 80, например соотношение, по крайней мере, равное 90, или например соотношение, по крайней мере, равное 100, Предпочтительно, цеолит включает три взаимосвязанные и непараллельные канальные системы, где по крайней мере две из взаимосвязанных и непараллельных канальных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы; где цеолит кроме того включает структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равное 6, более конкретно, по крайней мере, равное 8, например соотношение, по крайней мере, равное 10, например соотношение, по крайней мере, равное 15, например соотношение, по крайней мере, равное 20, например соотношение, по крайней мере, равное 25, например соотношение, по крайней мере, равное 30, например соотношение, по крайней мере, равное 35, например соотношение, по крайней мере, равное 40, например соотношение, по крайней мере, равное 50, например соотношение, по крайней мере, равное 60, например соотношение, по крайней мере, равное 70, например соотношение, по крайней мере, равное 80, например соотношение, по крайней мере, равное 90, или например соотношение, по крайней мере, равное 100.

В большинстве воплощений конверсия гидроксикарбоновых кислот и/или аминокислот в циклические эфиры или циклический амиды увеличивается по мере того, как соотношение Si/X_2 увеличивается, предпочтительно по мере того, как соотношение Si/Al_2 увеличивается. В некоторых воплощениях наблюдается, что при высоком соотношении Si/X_2 , конверсия может уменьшаться по мере того, как соотношение Si/X_2 увеличивается дальше. Не опираясь на теорию, считается, что это связано с низким количеством участков кислоты в цеолитах с высоким соотношением Si/X_2 . Следовательно, в отдельных воплощениях цеолит имеет структурное соотношение Si/X_2 ниже 280, в следующих воплощениях цеолит имеет структурное соотношение Si/X_2 ниже 200, предпочтительно, когда цеолит имеет структурное соотношение Si/Al_2 ниже 280, в следующих воплощениях, цеолит имеет структурное соотношение Si/Al_2 ниже 200.

Цеолиты, используемые в процессе, описанном здесь, могут включать тетраэдр AlO_4 , тетраэдр BO_4 или оба. Соответственно, в некоторых воплощениях, X_2 - это $(\text{Al}_2 + \text{B}_2)$. Таким образом, для данного цеолита структурное соотношение Si/X_2 остается одинаковым при замене рамки Al на B или наоборот. Однако предусмотрено, что в отдельных воплощениях цеолиты могут не включать тетраэдр BO_4 или включать его незначительное количество (например, соотношение Al/B равное 100 или более). Таким образом, в отдельных воплощениях, X_2 может быть Al_2 .

Соотношения Si/X_2 , упоминаемые здесь, - это молярные соотношения, определяемые посредством ЯМР, если не указано иное. Специалист поймет, что соотношение Si/X_2 , упоминаемое здесь, равно молярному соотношению $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$, где X_2O_3 - это $(\text{Al}_2\text{O}_3$ и/или $\text{B}_2\text{O}_3)$. Кроме того, специалист поймет, что делением соотношения Si/X_2 на два получается молярное соотношение Si/X , где X - это (Al и/или B).

Предпочтительно, когда каналы, определенные топологией цеолита, достаточно велики, чтобы быть доступными для мономеров, но достаточно малы, чтобы предотвратить значительное формирование и/или распространение тримеров или олигомеров более высокого порядка. Соответственно, в отдельных воплощениях цеолит только включает каналы с размером кольца, по большей мере, равным 18, предпочтительно, по большей мере, равным 14, например, по большей мере, равным 12.

В предпочитаемом воплощении подходящие цеолиты для использования в процессе, описанном здесь, включают топологию, выбранную среди группы, включающей BEA, MFI, FAU, MEL, FER и MWW. Авторы обнаружили, что эти цеолиты обеспечивают особо высокую селективность к циклическим эфирам. В некоторых воплощениях цеолит(ы) включают топологию, выбранную среди группы, состоящей из BEA, MFI, FAU и MWW. В отдельных воплощениях цеолит(ы) включают цеолит с топологией BEA.

Например, доступные в продаже цеолиты, подходящие для использования в процессах, описанных здесь, включают, но не ограничиваясь, Бета-полиморф (топология BEA), ZSM-5 (Мобил; топология MFI), цеолит Y (топология FAU), и MCM-22 (Мобил; топология MWW).

В некоторых воплощениях цеолит включает каналы со средним (эквивалентным) диаметром по крайней мере 4,5 Å. Более конкретно, цеолит может включать два или более непараллельных каналов со средним диаметром по крайней мере 4,5 Å. Диаметр канала может быть определено теоретически через определение типа цеолитной рамки, или посредством измерения дифракции рентгеновских лучей (XRD), как это известно специалисту. Предпочтительно, когда цеолит включает два или более непараллельных и взаимосвязанных каналов со средним (эквивалентным) диаметром в пределах 4,5-13,0 Å, более предпочтительно в пределах 4,5-8,5 Å. Предпочтительно, диаметр для соответствующей топологии получать из международной стандартной литературы: атлас структуры цеолита или соответствующие базы данных в интернете, на сайте <http://www.iza-structure.org/databases/>, как упомянуто выше. (Эквивалентный) диа-

метр каналов может быть также определен экспериментально посредством абсорбции N_2 , например, как описано у Гроэн и др. (Микропористые и мезопористые материалы 2003, 60, 1-17), Сторк и др. (Прикладной катализ А: Дженорал 1998 г., 174, 137-146) и Рукерол и др. (Рукерол Ф., Рукерол Ж. и Синг К., Абсорбция порошками и пористыми твердыми материалами: принципы, методология и применения, Академик Пресс, Лондон, 1999 г.).

В некоторых воплощениях цеолит может, кроме того, включать мезопоры. Наличие мезопор может увеличить доступ для гидроксикарбоновых кислот к микропорам и следовательно может еще более увеличить скорость реакции. Однако также предусматривается, что цеолит может не включать мезопоры.

Используемый здесь термин "мезопоры" относится к порам цеолитного кристалла в со средними диаметрами 2,0-50 нм. При формах пор отклоняющихся от цилиндрической вышеуказанные пределы диаметра мезопор относятся к эквивалентным цилиндрическим порам. Средний диаметр мезопор может быть определен методом газового поглощения, например абсорбцией N_2 .

Как таковые можно использовать цеолит(ы), например порошок. В некоторых воплощениях цеолит(ы) могут быть сформулированы в катализатор посредством сочетания с другими материалами, которые обеспечивают дополнительную твердость или каталитическую активность к конечному продукту катализатора. Материалы, которые могут быть смешаны с цеолитом, могут быть различными инертными или каталитически активными материалами или различными связывающими материалами. Эти материалы включают композиции, такие как каолин и прочие глины, фосфаты, окиси алюминия или золь окиси алюминия, двуокиси титана, металлические оксиды, такие как окись циркония, кварц, окись кремния или золь окиси кремния, металлические силикаты и их смеси. Эти компоненты являются эффективными при уплотнении катализатора и увеличении силы сформулированного катализатора. Различные формы редких земных металлов могут быть также добавлены в формулу катализатора. Катализатор может быть сформулирован в гранулы, сферы, выдавлен в прочих формах, или сформирован в сухие частицы спрея, количество цеолита, которое содержится в конечном продукте катализатора может варьировать в пределах 0,5-99,9 вес.%, предпочтительно в пределах 2,5-99,5 вес.% всего катализатора, предпочтительно в пределах 2,5-95 вес.%, предпочтительно в пределах 2,5-90 вес.% всего катализатора, самое предпочтительное в пределах 2,5-80 вес.%; например в пределах 20-95 вес.%, предпочтительно в пределах 20-90 вес.%, самое предпочтительное в пределах 20-80 вес.%, где вес.% основан на общем весе продукта катализатора.

В некоторых воплощениях цеолит(ы) для использования в процессах, описанных здесь, могут подвергнуться (послесинтезной) обработке для увеличения рамочного соотношения Si/X_2 . Способы увеличения соотношения Si/Al_2 в цеолитах известны в этой сфере, и включают деалюминирование рамки посредством (гидро)термической обработки, изъятие рамки алюминия кислотой, и замену рамки алюминия кремнием с помощью реакции с галидами кремния или гексафторсиликатами. Примеры применения способа деалюминирования описан у Рэми и др. (Журнал физики и химии 1996 г., 100, 12440-12447; которые включены в настоящий документ посредством указания ссылки).

Цеолиты для использования в процессе, описанном здесь, предпочтительно являются кислотными цеолитами "Бренстед", т.е. с участками отдающими протоны в микропорах. В некоторых воплощениях цеолит имеет кислотную плотность "Бренстед" в пределах 0,05-6,5 ммоль/г сухого веса. Когда все Al T-участки сбалансированы кислотным протоном (в противоположность катиону), кислотная плотность "Бренстед" можно напрямую получить из соотношения Si/Al_2 , например по описанию в Справочнике по разнородному катализу, второе издание, под редакцией Г. Эртл, Х. Кнецингер, Ф. Шют и Й. Вейткам, Вайлей 2008 г.

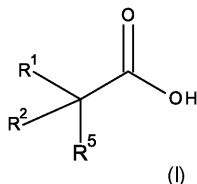
Цеолиты для использования в процессах, описанных здесь, могут быть получены в форме кислоты (цеолит в форме H-кислоты) или (частично) через обмен с каким-либо катионом кроме H^+ . В некоторых воплощениях может также использоваться кислотная H-форма цеолитов. В некоторых прочих воплощениях цеолиты для использования в процессах, описанных здесь, могут подвергнуться (послесинтезной) обработке для повышения кислотной плотности "Бренстед". Кислотные участки в цеолитах "Бренстед" можно легко получить водным ионным обменом с солью аммония с последующей термической декомпозицией ионов аммония внутри цеолита. Альтернативно, кислотные участки могут быть получены водным ионным обменом с солью многовалентным металлическим катионом (например Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , или смешанные редкоземельным катионы), с последующей термической дегидрацией (Дж. Вейткамп, Ионика твердых состояний 2000, 131, 175-188; работа которая включена в настоящий документ посредством указания ссылки).

В отличие от полимерных катализаторов (например, "AmberlystTM"), цеолитные катализаторы, описанные здесь, могут быть заново получены и заново использованы в процессе. Соответственно, отдельные воплощения процесса, описанного здесь, могут включать этап регенерации цеолитного катализатора. Регенерация цеолитных катализаторов может быть реализована посредством промывки или кальцинации. Предпочтительно, если регенерация цеолитных катализаторов осуществляется посредством кальцинации, например при температуре по крайней мере 150°C. В отдельных воплощениях температура кальцинации по крайней мере 200°C, например по крайней мере 300°C, например по крайней мере 400°C, например около 450°C.

В процессах, описанных здесь, по крайней мере одна гидроксикарбоновая кислота и/или по крайней мере одна аминокарбоновая кислота используются в качестве исходного материала.

Гидроксикарбоновая кислота, используемая в контексте процессов, описанных здесь, выбирается среди следующего: 2-гидроксикарбоновая кислота или 6-гидроксикарбоновая кислота. Также могут использоваться соли или эфиры таких соединений. В отдельных воплощениях только одна гидроксикарбоновая кислота используется в процессе. В некоторых воплощениях предусмотрено, что две разные гидроксикарбоновые кислоты могут использоваться, например, для получения асимметричных димерных циклических эфиров. В отдельных воплощениях указанная 2-гидроксикарбоновая кислота включает по крайней мере 3 атома углерода.

В некоторых воплощениях цеолит контактирует по крайней мере с одним соединением по формуле (I)



или его солью или эфиром; где

R^5 - это OH или NH_2 ; и

R^1 и R^2 - это каждые по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности выбранный среди следующего: водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил или C_{2-4} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^1 и R^2 - это каждый по отдельности выбранный среди следующего: водород, C_{1-6} алкил, C_{2-6} алкенил, C_{6-10} арил, C_{1-10} алкил C_{6-10} арил, C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен или C_{2-6} алкинил. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности выбранный среди следующего: водород, C_{1-4} алкил или C_{2-4} алкенил.

В отдельных воплощениях по крайней мере один из R^1 и R^2 не является водородом. Если иное прямо не указано, каждый из следующих терминов имеет указанное значение:

Термин " C_{1-6} алкил" в качестве группы или части группы относится к гидрокарбиловому радикалу формулы C_nH_{2n+1} , где n - это число в диапазоне 1-6. Как правило, алкиловые группы включают 1-6 атомов углерода, например 1-4 атома углерода. Алкиловые группы могут быть линейными или разветвленными и могут быть заменены, как указано здесь. Когда в нижнем регистре используется подпись здесь вслед за атомом углерода, подпись в нижнем регистре относится к числу атомов углерода, которые может содержать указанная группа. Таким образом, например, C_{1-4} алкил означает алкил из 1-4 атомов углерода. Примеры алкиловых групп - это метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, сек-бутил, трет-бутил, пентил и его цепные изомеры, гексил и его цепные изомеры.

Термин " C_{2-6} алкенил" в отдельности или в качестве части другого заместителя относится к ненасыщенной гидрокарбиловой группе, которая может быть линейной или разветвленной, включающей одну или несколько двойных связей углерод-углерод. Предпочитаемые алкениловые группы таким образом включают 2-6 атомов углерода, предпочтительно 2-4 атома углерода. Неограничивающие примеры C_{2-6} алкениловых групп включают эзатемил, 2-пропенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 2-пентенил и его цепные изомеры, 2-гексенил и его цепные изомеры, 2,4-пентадиенил и тому подобное.

Термин " C_{2-6} алкинил" в отдельности или в качестве части другого заместителя относится к ненасыщенной гидрокарбиловой группе, которая может быть линейной или разветвленной, включающей одну или несколько тройных связей углерод-углерод. Предпочитаемые алкиниловые группы таким образом включают 2-6 атомов углерода, предпочтительно 2-4 атома углерода. Неограничивающие примеры C_{2-6} алкиниловых групп включают этинил, 2-пропинил, 2-бутинил, 3-бутинил, 2-пентинил и его цепные изомеры, 2-гексинил и его цепные изомеры и тому подобное.

Используемый здесь термин " C_{6-10} арил" в отдельности или в качестве части другого заместителя относится к полиненасыщенной, ароматической гидрокарбиловой группе с одним кольцом (т.е. фенил) или множеством ароматических колец, объединенных вместе (например, нафталин), или связанных ковалентно, как правило с содержанием 6-10 атомов; где по крайней мере одно кольцо является ароматическим. Примеры C_{6-10} арил включают фенил, нафтил, инданил, или 1,2,3,4-тетрагидронафтил.

Термин " C_{1-6} алкокси" или " C_{1-6} алкилокси", используемый здесь, относится к радикалу, с формулой $-OR^d$, где R^d - это C_{1-6} алкил. Неограничивающие примеры подходящих алкокси включают метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, изобутокси, сек-бутокси, трет-бутокси, пентилокси и гексилокси.

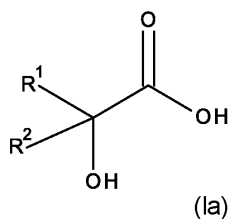
Используемый здесь термин " C_{1-6} алкилен" в отдельности или в качестве части другого заместителя относится к C_{1-6} алкиловой группе, которые являются дивалентными, т.е. с двумя единичными связями для привязки к двум прочим группам. Алкиленовые группы могут быть линейными или разветвленными

и могут быть заменены, как указано здесь. Неограничивающие примеры алкиленовых групп включают метилен ($-\text{CH}_2-$), этилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), метилметилен ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1-метилэтилен ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), n-пропилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2-метилпропилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), 3-метилпропилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), n-бутилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2-метилбутилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4-метилбутилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), пентилен и его цепные изомеры, гексилен и его цепные изомеры.

Термин " C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен" в качестве группы или части группы означает C_{1-6} алкил, согласно определению, данному здесь, где атом водорода замещен на C_{6-10} арил согласно определению, данному здесь. Примеры C_{6-10} арил C_{1-6} алкиловых радикалов включают бензил, фенэтил, дибензилметил, метилфенилметил, 3-(2-нафтил)бутил, и тому подобное.

Используемые здесь термин " C_{1-6} алкил C_{6-10} арилен" в отдельности или в качестве части другого заместителя относится к C_{6-10} ариловой группе согласно определению, данному здесь, где атом водорода замещен на C_{1-6} алкил согласно определению, данному здесь.

В некоторых воплощениях гидроксикарбоновая кислота - это 2-гидроксикарбоновая кислота, более конкретно соединение по формуле (Ia)



или его солью или эфиром; где

R^1 и R^2 - это каждый по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арилен; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности выбранный среди следующего: водород; или группа, выбранная среди следующего: C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил, или C_{2-4} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-6} алкил, C_{2-6} алкенил, C_{6-10} арил, C_{1-10} алкил C_{6-10} арилен, C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен, или C_{2-6} алкинил. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-4} алкил, или C_{2-4} алкенил.

В некоторых воплощениях по крайней мере один из R^1 и R^2 не является водородом.

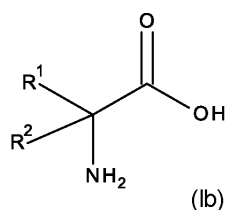
В некоторых воплощениях 2-гидроксикарбоновая кислота (также называется " α -гидроксикарбоновая кислота") - это соединение по формуле (Ia), где R^1 - это водород и R^2 - это группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арилен; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^2 выбирается среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; или C_{2-6} алкинил; предпочтительно R^2 - это C_{1-4} алкил, или C_{2-4} алкенил.

В предпочитаемых воплощениях соединение по формуле (I) или (Ia) может быть выбрано среди групп, в которые входят молочная кислота, 2-гидроксипропановая кислота, 2-гидрокси-3-бутеновая кислота и 2-гидроксигексановая кислота. Предпочтительно, когда соединение по формуле (I) или (Ia) - это молочная кислота.

В некоторых воплощениях гидроксикарбоновая кислота - это 6-гидроксикарбоновая кислота, например 6-гидроксигексановая кислота, возможно замененная одной или несколькими группами, выбранными среди групп, состоящих из гало, C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил, или C_{2-4} алкинил. 6-гидроксикарбоновые кислоты особенно полезны для получения ϵ -лактонов, таких как капролактонов.

Предпочтительно, когда указанная гидроксикарбоновая кислота выбирается среди групп, в которую входят молочная кислота, 2-гидроксипропановая кислота, 2-гидрокси-3-бутеновая кислота, 2-гидроксигексановая кислота, 6-гидроксигексановая кислота и гликолевая кислота. Предпочтительно, когда указанная гидроксикарбоновая кислота - это молочная кислота.

В некоторых воплощениях аминокарбоновая кислота - это 2-аминокарбоновая кислота, более конкретно соединение по формуле (Ib)



или его соль или эфир; где

R^1 и R^2 - это каждый по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности выбранный среди следующего: водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил, или C_{2-4} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-6} алкил, C_{2-6} алкенил, C_{6-10} арил, C_{1-10} алкил C_{6-10} арил, C_{1-10} арил C_{1-6} алкилен, или C_{2-6} алкинил. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-4} алкил, или C_{2-4} алкенил.

В некоторых воплощениях по крайней мере один из R^1 и R^2 не является водородом.

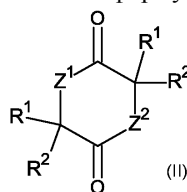
В некоторых воплощениях аминокарбоновая кислота - это соединение по формуле (Ib), где R^1 - это водород и R^2 - это группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^2 выбирается среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; или C_{2-6} алкинил; предпочтительно, когда R^2 - это C_{1-4} алкил, или C_{2-4} алкенил.

В предпочитаемых воплощениях соединение по формуле (I) или (Ib) может быть аланином.

В некоторых воплощениях аминокарбоновая кислота - это 6-аминокарбоновая кислота, например 6-аминогексановая кислота, возможно замененная одной или несколькими группами, выбранными среди групп, состоящих из гало, C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил, или C_{2-4} алкинил. 6-Аминокарбоновые кислоты особенно полезны для получения капролактама и его производных.

Процессы, описанные здесь, могут использоваться для получения разных циклических эфиров или циклических амидов, таких как димерные циклические эфиры, лактоны, димерные циклические амиды, или лактамы.

В предпочитаемых воплощениях циклический эфир или циклический амид, получаемый с помощью процесса, описанного здесь, - это соединение по формуле (II)



где Z^1 - это O или NH;

Z^2 - это O или NH;

R^1 и R^2 - это каждый по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил или C_{2-4} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-6} алкил, C_{2-6} алкенил, C_{6-10} арил, C_{1-10} алкил C_{6-10} арил, C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен, или C_{2-6} алкинил. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-4} алкил или C_{2-4} алкенил.

В некоторых воплощениях по крайней мере один из R^1 и R^2 не является водородом.

Соединения по формуле (II) могут быть получены реакцией одного или нескольких соединений по формуле (I), как описано здесь.

В предпочитаемых воплощениях циклический эфир или циклический амид, получаемый процессом описанным здесь, является симметричным.

В некоторых воплощениях также предусматривается, что димерный циклический эфир или циклический амид может быть асимметричным. Для получения асимметричного соединения по формуле (II), необходимы два разных соединения по формуле (I).

Предпочтительно, когда настоящий процесс включает этап взаимодействия по крайней мере с одним соединением по формуле (I), его солью или эфиром, по крайней мере с одним кислотным цеолитом, тем самым получая соединение по формуле (II), где указанный цеолит включает

по крайней мере две взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равно 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , по край-

ней мере, равно 6, измеренное с помощью ЯМР;

где каждый X - это Al или B.

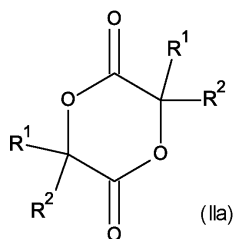
Предпочтительно, когда настоящий процесс включает этап взаимодействия по крайней мере с одним соединением по формуле (I), его солью или эфиром, по крайней мере с одним кислотным цеолитом, тем самым получая соединение по формуле (II),

где указанный цеолит включает

две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/Al₂, по крайней мере, равно 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/Al₂, по крайней мере, равно 6, измеренное с помощью ЯМР.

В предпочитаемых воплощениях циклический эфир, полученный с помощью процесса, описанного здесь, - это соединение по формуле (IIa)



где R¹ и R² - это каждый по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C₁-алкил; C₂₋₆алкенил; C₆₋₁₀арил; C₁₋₁₀алкилC₆₋₁₀арил; C₆₋₁₀арилC₁₋₆алкилен; или C₂₋₆алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C₁₋₆алкил, C₁₋₆алкилокси; и где по крайней мере один из R¹ и R² не является водородом. В следующих воплощениях R¹ и R² - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород или группа, выбранная среди следующего: C₁₋₄алкил, C₂₋₄алкенил или C₂₋₄алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C₁₋₆алкил, C₁₋₆алкилокси; и где по крайней мере один из R¹ и R² - это не водород; предпочтительно R¹ и R² - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C₁₋₆алкил, C₂₋₆алкенил, C₆₋₁₀арил, C₁₋₁₀алкилC₆₋₁₀арил; C₆₋₁₀арилC₁₋₆алкилен или C₂₋₆алкинил; и где по крайней мере одна из R¹ и R² не является водородом. В следующих воплощениях R¹ и R² - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C₁₋₄алкил, или C₂₋₄алкенил, где по крайней мере один из R¹ и R² не является водородом.

Соединения по формуле (IIa) могут быть получены реакцией одного или нескольких соединений по формуле (Ia), как описано здесь.

В некоторых воплощениях гидроксикарбоновая кислота - это соединение по формуле (IIa), где R¹ - это водород и R² - это группа, выбранная среди следующего: C₁₋₆алкил; C₂₋₆алкенил; C₆₋₁₀арил; C₁₋₁₀алкилC₆₋₁₀арил; C₆₋₁₀арилC₁₋₆алкилен; или C₂₋₆алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C₁₋₆алкил, C₁₋₆алкилокси; предпочтительно, когда R² выбирается среди следующего: C₁₋₆алкил; C₂₋₆алкенил; или C₂₋₆алкинил; предпочтительно R² - это C₁₋₄алкил или C₂₋₄алкенил.

В предпочитаемых воплощениях соединение по формуле (IIa), получаемое процессом описанным здесь, является симметричным.

В некоторых воплощениях также предусматривается, что соединение по формуле (IIa) может быть асимметричным. Для получения асимметричного соединения по формуле (IIa) необходимы два разных соединения по формуле (Ia).

В некоторых воплощениях циклический эфир - это лактон, более конкретно ε-лактон, который может быть приготовлен с помощью 6-гидроксикарбоновой кислоты, как гидроксигексановой кислоты.

Предпочтительно, когда процесс получения циклического эфира, включает этап взаимодействия по крайней мере с одним соединением по формуле (Ia), по крайней мере с одним кислотным цеолитом, тем самым получая соединение по формуле (IIa), где указанный цеолит включает

по крайней мере две взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X₂, по крайней мере, равно 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X₂, по крайней мере, равно 6, измеренное с помощью ЯМР,

где каждый X - это Al или B.

Более предпочтительно, когда процесс получения циклического эфира включает этап взаимодействия по крайней мере с одним соединением по формуле (Ia), по крайней мере с одним кислотным цеолитом,

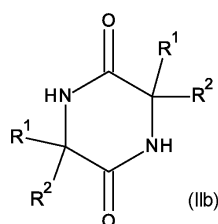
том, тем самым получая соединение по формуле (IIa), где указанный цеолит включает

две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равно 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равно 6, измеренное с помощью ЯМР.

В предпочитаемом воплощении молочная кислота используется в присутствии по крайней мере одного цеолита согласно определению, данному здесь для получения лактида. Предпочтительно, когда L-молочная кислота используется в присутствии по крайней мере одного цеолита согласно определению, данному здесь, для получения L-L-лактида. Предпочтительно, D-молочная кислота используется в присутствии по крайней мере одного цеолита, согласно определению, данному здесь, для получения D-D-лактид.

В некоторых воплощениях циклический амид, полученный с помощью процесса, описанного здесь, - это соединение по формуле (IIb)



где R^1 и R^2 - это каждый по отдельности водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород или группа, выбранная среди следующего: C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкенил или C_{2-4} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно, когда R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-6} алкил, C_{2-6} алкенил, C_{6-10} арил, C_{1-10} алкил C_{6-10} арил, C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен или C_{2-6} алкинил. В следующих воплощениях R^1 и R^2 - это каждый по отдельности, выбранный среди следующего: водород, C_{1-4} алкил или C_{2-4} алкенил.

В отдельных воплощениях по крайней мере один из R^1 и R^2 не является водородом.

Соединения по формуле (IIb) могут быть получены реакцией одного или нескольких соединений по формуле (Ib), как описано здесь.

В некоторых воплощениях гидроксикарбоновая кислота - это соединение по формуле (IIb), где R^1 - это водород и R^2 - группа, выбранная среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{1-6} алкинил; каждая группа может быть заменена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси; предпочтительно R^2 выбирается среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; или C_{2-6} алкинил; предпочтительно R^2 - это C_{1-4} алкил или C_{2-4} алкенил.

В предпочитаемых воплощениях соединение по формуле (IIb), получаемое процессом, описанным здесь, является симметричным.

В некоторых воплощениях также предусматривается, что соединение по формуле (IIb) может быть асимметричным. Для получения асимметричного соединения по формуле (IIb), необходимы два разных соединения по формуле (Ib).

В некоторых воплощениях циклический амид - это лактам, более конкретно ϵ -лактам, такой как капролактам, который может быть приготовлен с помощью 6-аминокарбоновой кислоты, как аминоксаноновая кислота.

Предпочтительно, когда процесс получения циклического амида включает этап взаимодействия по крайней мере с одним соединением по формуле (Ib), по крайней мере с одним кислотным цеолитом, тем самым получая соединение по формуле (IIb), где указанный цеолит включает

две или три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере одна из каналных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равно 24, измеренное с помощью ЯМР; или

три взаимосвязанные и непараллельные каналные системы, где по крайней мере две каналные системы включают 10- или более -членные кольцевые каналы; и структурное соотношение Si/X_2 , по крайней мере, равно 6, измеренное с помощью ЯМР

где каждый X - это Al или V.

Гидроксикарбоновая кислота и/или аминокрбоновая кислота предоставляются в растворе или эмульсии, предпочтительно в растворе.

Соответствующий растворитель может быть растворителем, в котором продукты реакции, описанные здесь, являются растворимыми и которые имеют необходимую точку кипения. Более конкретно, точка кипения предпочтительно достаточно высока, чтобы в точке кипения достигалась температура приемлемого уровня реакции, но достаточно низка, чтобы избегалось или минимизировалось формирование продуктов разложения. Предпочтительно, когда растворитель формирует азеотроп с водой, тем самым позволяя удаление воды посредством азеотропной дистилляции. Азеотропные растворители могут включать несмешиваемые с водой ароматические растворители, несмешиваемые с водой алифатические или циклические углеводородные растворители, водорастворимые растворители или их смеси. Несмешиваемые с водой азеотропные растворители предпочтительны, так как после дистилляции они могут быть легко отделены тем, растворитель пройдет рециклирование и вода будет удалена из системы. Кроме того, потенциальные побочные продукты, полученные во время процесса реакции (такие как водорастворимые короткие олигомеры гидроксикарбоновой кислоты и/или аминокарбоновой кислоты) будут как правило растворяться в водной фазе, в то время как циклические эфиры и/или циклический амиды, представляющие интерес, как правило, остаются в фазе органического растворителя. Это может способствовать отделению побочных продуктов от продуктов, представляющих интерес, посредством экстракции, и последующим повторным вводом водорастворимых продуктов (после гидролиза) в процессе реакции.

Растворители, которые не являются предпочтительными, в связи с их потенциальным реагированием с циклическими эфирами, включают спирты, органические кислоты, эфиры и эфиры с содержанием алкоголя, пероксид и/или кислотные примеси, кетоны и альдегиды со стабильной эноловой формой и амины.

Подходящие растворители могут включать ароматические углеводородные растворители, такие как бензол, толуол, ксилол, этилбензол, триметилбензол (например, 1,3,5-триметилбензол), метилэтилбензол, *n*-пропилбензол, изопропилбензол, диэтилбензол, изобутилбензол, триэтилбензол, диизопропилбензол, *n*-амилнафталин и триметилбензол; эфирные растворители, такие как этиловый эфир, изопропиловый эфир, *n*-бутиловый эфир, *n*-гексиловый эфир, 2-этилгексиловый эфир, этиленовый оксид, 1,2-пропиленовый оксид, диоксолан, 4-метилдиоксолан, 1,4-диоксан, диметилдиоксан, этилен гликоль диэтиловый эфир, этилен гликоль дибутиловый эфир, диэтилен гликоль диэтиловый эфир, диэтилен гликоль ди-*n*-бутиловый эфир, тетрагидрофуран и 2-метилтетрагидрофуран; алифатические углеводородные растворители, такие как *n*-пентан, изопентан, *n*-гексан, изогексан, *n*-гептан, изогептан, 2,2,4-триметилпентан, *n*-октан, изооктан, циклогексан и метилциклогексан; и кетоновые растворители, такие как ацетон, метил этиловый кетон, метил *n*-пропиловый кетон, метил *n*-бутиловый кетон, диэтиловый кетон, метил изобутиловый кетон, метил *n*-пентиловый кетон, этил *n*-бутиловый кетон, метил *n*-гексиловый кетон, диизобутиловый кетон, триметилнонанон, циклогексанон, 2-гексанон, метилциклогексанон, 2,4-пентандион, ацетонилацетон, ацетофенон и фенхон.

Особенно предпочтительные растворители включают, но не ограничиваясь, толуол, орто-ксилол, мета-ксилол, пара-ксилол, этилбензол, пропилбензол, триметилбензол, анизол или их смеси.

В процессах, описанных здесь, гидроксикарбоновая кислота(ы) и/или аминокарбоновая кислота(ы) могут быть предоставлены в составе, таком как в растворителе или разбавителе, которые включают гидроксикарбоновую кислоту(ы) и/или аминокарбоновую кислоту(ы) в высоких концентрациях, например в концентрациях по крайней мере 1 вес.% (%w) относительно всего веса состава, например по крайней мере 3 вес.% (%w) относительно всего веса состава, например по крайней мере 5 вес.% (%w) относительно всего веса состава, например по крайней мере 10 вес.%, например по крайней мере 15 вес.%, например по крайней мере 20 вес.%, например по крайней мере 25 вес.%, например по крайней мере 30 вес.%, например по крайней мере 35 вес.%, например по крайней мере 40 вес.%, например по крайней мере 45 вес.% или, например, по крайней мере 50 вес.% относительно всего веса состава. В предпочтительных воплощениях гидроксикарбоновая кислота (или ее соль или эфир) могут быть предоставлены в составе, включающем гидроксикарбоновую кислоту (или ее соль, эфир или амид) в концентрации по крайней мере 1 вес.% относительно всего веса состава. В следующих воплощениях состав могут включать гидроксикарбоновая кислота, предпочтительно молочная кислота, в концентрации по крайней мере 5 вес.%, например по крайней мере 5 вес.%, например по крайней мере 10 вес.%, например по крайней мере 15 вес.%, например по крайней мере 20 вес.%, например по крайней мере 25 вес.%, например по крайней мере 30 вес.%, например по крайней мере 35 вес.%, например по крайней мере 40 вес.%, например по крайней мере 45 вес.% или, например, по крайней мере 50 вес.% относительно всего веса состава.

Процесс, описанный здесь, предпочтительно осуществляется в условиях удаления воды. Это можно осуществить посредством нескольких способов, таких как азеотропная дистилляция, выпаривание, с использованием молекулярных сит или осмотических мембран, с использованием безводной соли, которая формирует гидрированные кристаллы с водой, и взаимодействие подаваемого потока с водопоглощающими материалами, такими как полисахариды или окись кремния. Предпочтительно, когда используется азеотропная дистилляция. В предпочтительных воплощениях вода удаляется, по крайней мере, частично из реакционной смеси азеотропной дистилляцией, например посредством аппарата Дин-Старка.

Процессы, описанные здесь, могут быть реализованы при или около атмосферного давления и как правило осуществляются под давлением в пределах 0,5-20 бар. В отдельных воплощениях процессы осуществляются под давлением в пределах 0,5-5 бар, более конкретно в пределах 0,9-1,1 бар.

Реакция может быть реализована при относительно низкой температуре и может следовательно потребовать меньшее количество энергии, чем в прочих процессах известный в этой области. В отдельных воплощениях реакция осуществляется при точке кипения реакционной смеси. В отдельных воплощениях температура устройства нагрева, используемого для реакции, может варьироваться в пределах 50-300°C. В одном воплощении более высокая температура устройства нагрева может привести к повышению энергии оттока при одной и той же температуре кипения реакционной смеси.

В отдельных воплощениях могут использоваться чистые изомерные формы гидроксикарбоновой кислоты или аминокарбоновой кислоты. Однако также предусматривается, что В некоторых воплощениях может использоваться рацемическая смесь гидроксикарбоновой кислоты или аминокарбоновой кислоты. Чистые изомерные формы означает изомеры, по большей части, свободные от прочих энантиомерических или диастереомерических форм одной и той же базовой молекулярной структуры. В частности, термин "стереоизомерически чистые" или "хирально чистые" относится к соединениям со стереоизомерическим избытком по крайней мере около 80% (т.е. по крайней мере 90% одного изомера и по большей мере 10% прочих возможных изомеров), предпочтительно по крайней мере 90%, более предпочтительно по крайней мере 94% и самое предпочтительное по крайней мере 97%. Термины "энантиомерически чистые" и "диастереомерически чистые" должны пониматься аналогично относительно энантиомерического избытка, соответственно диастереомерического избытка, рассматриваемой смеси.

Термин "энантиомерический избыток" или "%ЭЭ" используемые здесь относится к количеству одного энантиомера относительно прочих энантиомеров. Этот показатель можно рассчитать следующим образом:

$$\%ЭЭ = \frac{([A]-[B]):([A]+[B]) \times 100,}{}$$

где [A] - это концентрация одного из энантиомеров, и

[B] - это концентрация прочих энантиомеров.

Концентрация каждого из энантиомеров, разумеется, выражается на одной и той же основе и может быть выражена либо на молярной основе, либо на основе веса, т.к. энантиомеры имеют один и тот же молекулярный вес.

Следовательно, если смесь энантиомеров получена во время какого-либо из следующих способов получения, она может быть отделена жидкостной хроматографией, с использованием подходящей хиральной стационарной фазы. Подходящие хиральные стационарные фазы - это, например, полисахариды, в частности производные целлюлозы или амилозы. Доступные в продаже хиральные стационарные фазы на основе полисахарида - это "ChiralCel™" CA, OA, OB, OC, OD, OF, OG, OJ и OK, и "Chiralpak™" AD, AS, OP(+) и OT(+). Соответствующие элюэнты или мобильные фазы для использования в сочетании с указанными полисахаридными хиральными стационарными фазами - это гексан и тому подобное, модифицированный спиртом, таким как этанол, изопропанол и тому подобное.

Процессы, описанные здесь, могут, следовательно, использоваться для получения энантиомерически чистых циклических эфиров. В действительности, изобретатели обнаружили, что во время процесса никакой значительной рацемизации не происходит. Это означает, что если используются энантиомерически чистые начальные продукты (гидроксикарбоновые кислоты), то получаемые циклические эфиры будут также энантиомерически чистыми, без дополнительной очистки. Соответственно, в отдельных воплощениях гидроксикарбоновая кислота(ы), используемая в процессах, описанных здесь, являются энантиомерически чистыми, с энантиомерическим избытком по крайней мере 90%, предпочтительно по крайней мере 95%.

Лактид имеет два асимметричных атома углерода, значит он может быть получен в трех стереоизомерных формах: L-L-лактид, в котором оба асимметричных атома углерода обладают конфигурацией L (или S); D-D-лактид, в котором оба асимметричных атома углерода обладают конфигурацией D (или R); и мезо-лактид (D-L-лактид), в котором один асимметричный атом углерода имеет L-конфигурацию и второй имеет D-конфигурацию.

В некоторых воплощениях процессов, описанных здесь, гидроксикарбоновая кислота - это L-молочная кислота (с энантиомерическим избытком по крайней мере 90%, предпочтительно по крайней мере 95%, более предпочтительно по крайней мере 98%) и соответствующие циклический эфир - это L-L-лактид.

В некоторых воплощениях процессов, описанных здесь, гидроксикарбоновая кислота - это D-молочная кислота (с энантиомерическим избытком по крайней мере 90%, предпочтительно по крайней мере 95%, более предпочтительно по крайней мере 98%) и соответствующий циклический эфир - это D-D-лактид.

Изобретение будет теперь проиллюстрировано следующими, не ограничивающими иллюстрациями отдельных воплощений изобретения.

Примеры

Пример 1. Получение лактида из молочной кислоты.

В этом примере несколько цеолитов были протестированы в качестве катализатора для синтеза L-L-лактид из L-молочная кислота.

Использовались следующие цеолиты: CBV500, CBV600, CBV720, CBV760 и CBV780 (можно получить в "Цеолист Интернешнл", в форме NH_4 или H-форме); H-BEA (можно получить в "Зюд-Хеми"), NH_4 -ZSM-5 с различными соотношениями Si/Al_2 (можно получить в "Цеолист Интернешнл"); H-MOR (можно получить в "Зюд-Хеми"); H-FER (можно получить в "Цеолист Интернешнл"); H-MCM-22 (можно получить в "Эй-Си-Эс-Материал"); LaX и LaY (изготовленные на основе NaY или NaX, можно получить в "Эвоник", по утверждению С.Ф.Хейлен и П.А.Джейкобс, ("Серия статей о продвижении в химии", 1973, 121, 490-500)).

Цеолиты использовались в их кислотной форме "Бренстед" (H-форма). Как правило, когда цеолиты предоставлялись (частично) в обмене с прочими катионами (такими как катионы натрия), они прошли обмен и кальцинацию для максимизации кислотности и достижения H-формы. Как правило, 100 мл водного раствора 0,5M NH_4Cl было добавлено на каждые 1,0 г (например, Na) цеолита на мокрой основе. Смесь нагревалась 4 ч в условиях оттока. Затем цеолит был изолирован фильтрацией и процедура обмена повторялась. Цеолит был изолирован снова и промыт 1 л воды. Таким образом, получена NH_4 -форма цеолита. Для трансформации этот аммоний, прошедший обмен формы в кислотную форму "Бренстед", цеолит как правило проходит кальцинацию 12 ч при температуре 450°C. Применялась температура ramps 3°C/мин. Полученные цеолиты хранились при комнатной температуре в контакте с воздухом.

В типичном эксперименте посуду для реакции загружали смесью около 10 вес.% L-молочной кислоты (L-LA) в толуоле. Если не указано иное, раствор был приготовлен смешиванием 1 г 90 вес.% L-LA (водный, полученный от "Акрос Органике") с 10 мл толуолом. В одном эксперименте (с использованием цеолита H-FER в качестве катализатора) раствор был приготовлен смешиванием 1,65 г 50 вес.% L-LA (водный, полученные от "Сигма-Алдрич") с 10 мл толуола. В условиях, применяемых для экспериментов здесь, не наблюдалось какой-либо значительной разницы в этих исходных растворов в этих условиях.

Цеолит был добавлен в реакционную смесь (около 0,5 г цеолита на 10 мл раствора), и смесь нагревалась размещением посуды для реакции в горячую масляную баню при температуре около 130°C и непрерывно перемешивалась, температура реакционной смеси зависела от используемого растворителя и состава. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Как правило, реакционная смесь нагревалась около 3 ч при размешивании, после чего смесь была охлаждена до комнатной температуры. Относительные количества молочно-кислотных олигомеров, молочной кислоты и лактида в реакционной смеси после 3 ч были показательными о выходе, получаемом с каждым катализатором, т.к. реакционная смесь как правило не меняется значительно через 3 ч при хорошем катализаторе. Это можно увидеть по фиг. 1, которая показывает относительное количество продуктов реакции в реакторе в разные моменты, с использованием катализатора цеолит H-BEA с соотношением $\text{Si}/\text{Al}_2 = 25$. Однако отмечается, что с некоторыми катализаторами максимальные концентрации могут быть получены быстрее.

Были проведены базовые эксперименты с использованием известных катализаторов - серная кислота (0,01 г на 10 мл раствора) и Amberlyst® 15 Wet (около 0,5 г на 10 мл раствора). Количество базовых катализаторов выбирается так, чтобы итоговое количество кислотных участков было аналогичным количеству кислотных участков цеолитов, таким образом позволяя проводить справедливое сравнение.

В каждом эксперименте итоговый уровень конверсии молочной кислоты и выход лактида были определены посредством ^1H ЯМР. Также были проведены контрольные измерения с использованием газовой хроматографии с пламенным ионизационным детектором (ГХ/ПИД) и жидкостной хроматографией высокого давления (ЖХВД) с ультрафиолетовым детектором. Итоговая конверсия молочной кислоты включает фракцию молочной кислоты, которая прореагировала с лактидом, тримерами, или прочими олигомерами. Выход лактида только включает фракцию подаваемой молочной кислоты, которые прореагировала с лактидом.

Все цеолиты с двумя или тремя взаимосвязанными и непараллельными канальными системами, где по крайней мере одна из указанных систем включает 10- или более -членные кольцевые каналы и структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равно 24, и все цеолиты с тремя взаимосвязанными и непараллельными канальными системами, где по крайней мере две из указанных канальных систем включают 10- или более -членные кольцевые каналы и структурное соотношение Si/Al_2 , по крайней мере, равно 6, дали выход лактидов выше 20%, примерно до 70%.

Результаты разных экспериментов показаны в табл. 1. Отмечается, что для некоторых цеолитов структурное соотношение Si/Al_2 может отличаться от соотношения нефасованного Si/Al_2 . Для всех цеолитов структурное соотношение Si/Al_2 указано на уровне, наиболее подходящем для катализа. Для некоторых цеолитов также указано соотношение нефасованного Si/Al_2 (в скобках).

Таблица 1

| Название катализатора | Топология | Размер кольца | Количество взаимосвязанных непараллельных канальных систем | Структурное соотношение Si/Al ₂ | Конверсия LA (%) | Выход лактида (%) |
|-----------------------|-----------|---------------|---|--|------------------|-------------------|
| H-FER* | FER | 10-8 | две системы (с одной системой с 10-членными кольцевыми каналами) | 25 | 78,0* | 25,1* |
| H-MCM-22 | MWW | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 25 | 84,7 | 31,4 |
| LaY | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 5,2 | 72,4 | 10,5 |
| LaX | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 2,4 | 85,5 | 12 |
| H-MOR | MOR | 12-8 | Канальные системы не взаимосвязанные (параллельная канальная система с 12- и 8-членными кольцами) | 22 | 71,5 | 18,4 |
| H-BEA | BEA | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 150 | 98,0 | 59,1 |
| H-BEA | BEA | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 25 | 94,4 | 67,9 |
| HCBV 780 | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 75 (74) | 93,3 | 45,7 |
| HCBV 760 | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 60 (54,6) | 97,0 | 52,4 |
| HCBV 600 | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 19 (5,6) | 89,9 | 53,4 |
| HCBV 500 | FAU | 12-12-12 | три системы с 12-членными кольцевыми каналами | 9 (5,2) | 85,7 | 21,2 |
| H-ZSM 5 | MFI | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 280 | 56,2 | 20,3 |
| H-ZSM 5 | MFI | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 160 | 88,5 | 52,6 |
| H-ZSM 5 | MFI | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 80 | 78,8 | 42,7 |
| H-ZSM 5 | MFI | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 50 | 71,5 | 27,8 |
| H-ZSM 5 | MFI | 10-10 | две системы с 10-членными кольцевыми каналами | 23 | 61,1 | 9,4 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| H ₂ SO ₄ | Нет | Нет | Нет | Нет | 100 | 8,1 |
| Amberlyst 15 | Нет | Нет | Нет | Нет | 94,4 | 20,2 |
| Нет катализатора | Нет | Нет | Нет | Нет | 52,1 | 8,1 |

Нет: неприменимо.

* Исходный раствор приготовлен смешиванием 1,65 г 50 вес.% L-LA (водный) с 10 мл толуола.

По количеству полученного лактида, итогового (сухого) веса используемого цеолита и плотности кислотных участков цеолита в каждом эксперименте можно подсчитать уровень формирования лактида на каждом кислотном участке для каждого цеолита. Плотность кислотных участков может быть оценена предположением, что каждый рамочный атом цеолита Al соответствует участку кислоты. Эти оцененные значения, как правило, хорошо соотносятся со значениями кислотности, определяемой посредством поглощения пиридина.

На фиг. 2А показан уровень получения лактида на каждом кислотном участке (вычисленный по соотношению Si/Al₂) за каждый час для цеолитов ZSM-5 и H-BEA с разными соотношениями Si/Al₂. Для всех цеолитов, за исключением H-BEA (150), уровень был вычислен, учитывая количество лактида, сформированного через 3 ч. Для цеолита H-BEA с соотношением Si/Al₂ 150 (H-BEA (150)) уровень был вычислен, учитывая количество лактида, сформированного через 1,5 ч, т.к. этот катализатор оказался значительно быстрее прочих. Учитывая это, ясно, что цеолит H-BEA (150) обеспечивает самый высокий уровень на каждом кислотном участке.

Уровень формирования лактида на грамм цеолита является подходящим индикатором пригодности цеолитов для катализа формирования лактида (или формирования циклического эфира, в общем). На фиг. 2В показан уровень получения лактида на грамм цеолита в час для одних и тех же цеолитов, как и в фиг. 2А. Ясно, что, хотя, например, цеолит ZSM-5 (160) обеспечивает более быстрый уровень на каждом кислотном участке, чем цеолит H-BEA (25), последний все равно обеспечивает более быстрый уровень на грамм катализатора.

Степень полимеризации.

Посредством анализа ЖХВД продуктов реакции было обнаружено, что средняя степень полимеризации (СП) формируемых олигомеров с использованием цеолитных катализаторов была как правило меньше, чем СП формируемых олигомеров с использованием базовых катализаторов (Amberlyst и серная кислота). В табл. 2 показаны продукты реакции и средняя СП олигомеров, полученных с четырьмя разными катализаторами, в аналогичных условиях реакции (масляная баня 130°C; 3 ч; 1 г L-LA 90 вес.% (водный) в 10 мл толуола). Результаты показывают гораздо более высокую среднюю СП олигомеров с использованием катализаторов Amberlyst и серная кислота, по сравнению с цеолитными катализаторами. Это является дополнительным преимуществом использования цеолитов в качестве катализаторов, формирование побочных продуктов менее выражено и средняя длина побочных продуктов олигомеров очень мала, что делает их водорастворимыми. Такие малые олигомеры, полученные с цеолитными катализаторами, являются более подходящими для повторного введения в дальнейший цикл, например посредством простого гидролиза в молочную кислоту, чем более длинные олигомеры, полученные с базовыми катализаторами. Более длинные олигомеры (СП>5-6) как правило имеют тенденцию переходить в органические фазы, что усложняет отделение циклических эфиров и побочных продуктов.

Таблица 2

| Катализатор | Количество сухого катализатора (г) | LA (%) | Лактид (%) | Олигомеры (%) | СП |
|----------------------------------|------------------------------------|--------|------------|---------------|-----|
| Серная кислота | 0,031 | 0,5 | 6,9 | 92,6 | 8,3 |
| Amberlyst 15 wet | 0,5 | 2 | 20,2 | 77,8 | 10 |
| H-BEA (Si/Al ₂ = 25) | 0,45 | 5,6 | 67,9 | 26,5 | 3,4 |
| ZSM-5 (Si/Al ₂ = 80) | 0,45 | 6,1 | 64,3 | 29,7 | 3,4 |
| ZSM-5 (Si/Al ₂ = 160) | 0,475 | 11,5 | 52,6 | 35,9 | 3,4 |

Регенерация катализатора.

Возможность повторно использовать катализатор была оценена в течение последовательных четырех идентичных проходов с повторным использованием катализатора. Условия реакции были следующими: масляная баня 130°C; время реакции 7 ч; 1,65 г 50 вес.% L-LA (водный) в 10 мл толуола; 0,5 г H-BEA (Si/Al₂ = 25). Ловушка "Дин-Старк" использовалась для удаления воды из реакционной смеси. Один и тот же катализатор был повторно использован в четырех проходах подряд. После первого прохода катализатор был повторно использован в следующем проходе после фильтрации и сушки при комнатной

температуре. Это повторилась в третий проход. После третьего прохода катализатор прошел кальцинацию в воздухе при 450°C в течение 12 ч с использованием температуры ramпы 3°C/мин. Результаты реакций показаны в табл. 3.

Результаты показывают, что повторное использование катализатора в 2-3 прохода приводит к малому уменьшению формирования лактида. Однако после кальцинация катализатора (проход 4) получено аналогичное формирование лактида, как и в начальном проходе 1. Это показывает, что катализатор может быть полностью заново получен посредством кальцинации.

Таблица 3

| Проход | Лактид (%) | Олигомеры (%) | Молочная кислота (%) |
|--------|------------|---------------|----------------------|
| 1 | 75,1 | 23,2 | 1,7 |
| 2 | 70,1 | 26,3 | 3,6 |
| 3 | 64,8 | 27,9 | 7,4 |
| 4 | 75,8 | 23,3 | 1,0 |

Влияние растворителя.

Влияние растворителя на выход молочной кислоты было оценено через серию реакций, проводимых в идентичных условиях, за исключением выбора растворителя. Условия реакции являются следующими: время реакции 3 ч; 1 г 90 вес.% L-LA (водный) в 10 мл растворителя; 0,5 г H-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 25$). Реакция в общем осуществлялась при точке кипения реакционной смеси. Для удаления воды из реакционной смеси используется ловушка "Дин-Старк".

Тестируемые растворители (и их точки кипения) были следующими: циклогексан (81°C), толуол (111°C), этилбензол (136°C), p-ксилол (138°C), m-ксилол (139°C), o-ксилол (143°C), анизол (154°C), пропиленбензол (158°C), мезителен (163°C). Результаты реакций вычерчены на фиг. 3. Соответственно, В некоторых воплощениях подходящие растворители при атмосферном давлении могут быть растворителями, которые позволяют проводить реакцию при температуре выше 81°C, но ниже 163°C, в условиях удаления воды.

Пример 2. Получение симметричных циклических эфиров, кроме лактида.

3,6-Диэтил-1,4-диоксан-2,5-дион: (этил гликолид).

3,6-Диэтил-1,4-диоксан-2,5-дион был приготовлен с использованием 2-гидроксипропановой кислоты (2-НВА) в 10 мл o-ксилола, в присутствии H-BEA, при температуре масляной бани 170°C. Ловушка "Дин-Старк" использовалась для удаления воды из реакционной смеси. Реагенты и результаты показаны в табл. 4, определяемые с помощью ^1H -ЯМР и газовой хроматографии (ГХ).

Таблица 4

| Гидроксикарбоновая кислота и количество | H-BEA | Время реакции | Циклический эфир | Выход (ЯМР) % | Выход (ГХ) % |
|--|--|---------------|------------------|---------------|--------------|
| Рацемическая 2-гидроксипропановая кислота 0,5 г | H-BEA (Si/Al_2 : 25) 0,25 г | 3 ч. | R,S и мезо | 45,4 | 46,9 |
| (R)-2-гидроксипропановая кислота 0,5 г | H-BEA (Si/Al_2 : 25) 0,25 г | 1 ч. | R,R | 56,8 | Н.о. |
| (S)-2-гидроксипропановая кислота 0,5 г | H-BEA (Si/Al_2 : 150) 0,25 г | 1 ч. | S,S | 75,5 | 77,6 |

Н.о.: не определен.

Результаты показывают, что H-BEA является подходящим катализатором для получения рацемического или энантиомерно чистого этилового гликолида. Цеолит с соотношением Si/Al_2 150 оказывается быстрее и более селективным. Это было подтверждено дальнейшими экспериментами, в которых H-BEA с соотношениями Si/Al_2 25-150 были протестированы для получения R,R-этилового гликолида (фиг. 4; условия реакции: 0,5 г (R)-2-НВА; 0,25 г H-BEA; 10 мл o-ксилол; масляная баня температура 170°C; время реакции 1 или 3 ч).

Полученный этиловый гликолид может затем использоваться для получения поли(этилового гликолида) кольцооткрывающей полимеризацией (как описано в работе Ина и др. (1999 г.), Макромалекулы, 32(23), 7711-7718) в присутствии жест-2-октаноат/неопентилалкоголь (соотношение катализатор: инициатор 1:1), соотношение мономер:катализатор было 100:1, полимеризация осуществлялась при 130°C под легким давлением гелия в течение 2,5 ч. Через 2,5 ч реакции был получен полимер в количестве около 3000 г/моль.

3,6,-Дивинил-1,4-диоксан-2,5-дион.

3,6-Дивинил-1,4-диоксан-2,5-дион был приготовлен с использованием 0,5 г (DL)2-гидрокси-3-бутеновая кислоты в 10 мл толуола, в присутствии H-BEA (Si/Al₂: 25) (0,25 г) при температуре масляной бани 130°C. Ловушка "Дин-Старк" использовалась для удаления воды из реакционной смеси. Через 24 ч реакции выход был 24%.

3,6-Дибутил-1,4-диоксан-2,5-дион.

3,6-Дибутил-1,4-диоксан-2,5-дион был приготовлен с использованием 2-гидроксигексановой кислоты (0,5 г) в 10 мл о-ксилола, в присутствии H-BEA (Si/Al₂: 25) (0,25 г), при температуре масляной бани 170°C. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Через 3 ч реакции выход был 9,5% измеренный с помощью ЯМР.

1,4-Диоксан-2,5-дион (гликолид).

Гликолид был приготовлен с использованием 70 вес.% гликолевой кислоты (водный) (1 г) в 10 мл толуола, в присутствии ZSM-5 (Si/Al₂: 160) (0,5 г), с использованием масляной бани при температуре 170°C. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Через 3 ч реакции выход был 31,1%.

Пример 3. Получение асимметричных циклических эфиров.

Эквимоллекулярные количества D-2-гидроксибутировой кислоты и L-молочной кислоты были смешаны в о-ксилоле и прошли реакцию в присутствии H-BEA (Si/Al₂: 25) (0,25 г) при температуре масляной бани 170°C. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Через 3 ч реакции были получены продукты указанные в табл. 5, измеренные с помощью ¹H ЯМР и подтвержденные с помощью ГХ.

Таблица 5

| Циклический эфир | Выход ГХ (%) | Выход ЯМР (%) |
|-------------------------------------|--------------|---------------|
| L-L-лактид | 29 | 22 |
| D-D-этиловый гликолид | 23,8 | 21,5 |
| Асимметричный мезо-циклический эфир | 46,5 | 42 |

Пример 4. Капролактон.

Капролактон был приготовлен с использованием 6-гидроксигексановой кислоты (0,5 г) в 10 мл толуола, в присутствии H-BEA (Si/Al₂: 25) (0,2 г), с использованием масляной бани при температуре 130°C. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Через 3 ч реакции выход был 99%, измеренный с помощью ГХ.

Пример 5. Капролактам.

Капролактам был приготовлен с использованием 6-аминогексановой кислоты (1 г) в 10 мл толуола, в присутствии H-BEA (Si/Al₂: 25) (0,5 г), с использованием масляной бани при температуре 130°C. Для удаления воды из реакционной смеси использовалась ловушка "Дин-Старк". Через 3 ч реакции выход был 5%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

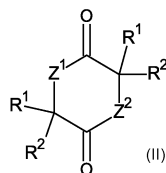
1. Способ получения циклического эфира или циклического амида, включающий этап взаимодействия по крайней мере одной гидроксикарбоновой кислоты и/или по крайней мере одной аминокарбоновой кислоты, или ее эфира, или соли; где указанная гидроксикарбоновая кислота - это 2- или 6-гидроксикарбоновая кислота и указанная аминокарбоновая кислота - это 2- или 6-аминокарбоновая кислота;

по крайней мере с одним кислотным цеолитом, включающим

две или три взаимосвязанные и непараллельные канальные системы, где по крайней мере одна из указанных канальных систем включает 10- или более -членный кольцевой канал и структурное соотношение Si/X₂, измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 24; или

три взаимосвязанные и непараллельные канальные системы, где по крайней мере две из указанных канальных систем представляют собой 10- или более -членные кольцевые каналы и структурное соотношение Si/X₂, измеренное с помощью ЯМР, по крайней мере, равно 6;

где каждый X - это Al или B и способ осуществляют под давлением в пределах 0,5-20 бар, а указанный циклический эфир или циклический амид - это соединение формулы (II)

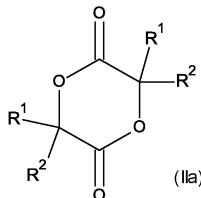


где Z^1 - это O или NH;

Z^2 - это O или NH;

R^1 и R^2 независимо выбраны из водорода или группы, содержащей C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен; или C_{2-6} алкинил; причем каждая группа может быть замещена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси.

2. Способ в соответствии с п.1, характеризующийся тем, что указанный циклический эфир - это соединение формулы (IIa)



где R^1 и R^2 - независимо выбраны из водорода или группы, выбранной среди следующего: C_{1-6} алкил; C_{2-6} алкенил; C_{6-10} арил; C_{1-10} алкил C_{6-10} арил; C_{6-10} арил C_{1-6} алкилен или C_{2-6} алкинил; каждая группа может быть замещена одним или несколькими заместителями, выбранными среди следующего: C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкилокси.

3. Способ по пп.1, 2, характеризующийся тем, что указанная по крайней мере одна гидроксикарбоновая кислота выбрана из группы, в которую входят молочная кислота, 2-гидроксипропановая кислота, 2-гидрокси-3-бутеновая кислота, 2-гидроксигексановая кислота, 6-гидроксигексановая кислота и гликолевая кислота.

4. Способ по пп.1-3, характеризующийся тем, что указанный циклический эфир - это лактид и указанная по крайней мере одна гидроксикарбоновая кислота - это молочная кислота.

5. Способ по пп.1-4, характеризующийся тем, что указанный циклический эфир - это L-L-лактид и указанная по крайней мере одна гидроксикарбоновая кислота - это L-молочная кислота.

6. Способ по пп.1-4, характеризующийся тем, что указанный циклический эфир - это D-D-лактид и указанная по крайней мере одна гидроксикарбоновая кислота - это D-молочная кислота.

7. Способ по пп.1-6, характеризующийся тем, что по крайней мере одна из указанных взаимосвязанных и непараллельных канальных систем включает 12- или более -членные кольцевые каналы.

8. Способ по пп.1-7, характеризующийся тем, что указанный цеолит имеет кислотную плотность "Бренстед" в пределах 0,05-6,5 ммоль/г сухого веса.

9. Способ по пп.1-8, характеризующийся тем, что указанный цеолит включает топологию, выбранную из группы, включающей BEA, MFI, FAU, MEL, FER и MWW.

10. Способ по пп.1-9, характеризующийся тем, что указанный цеолит представляет собой BEA топологию.

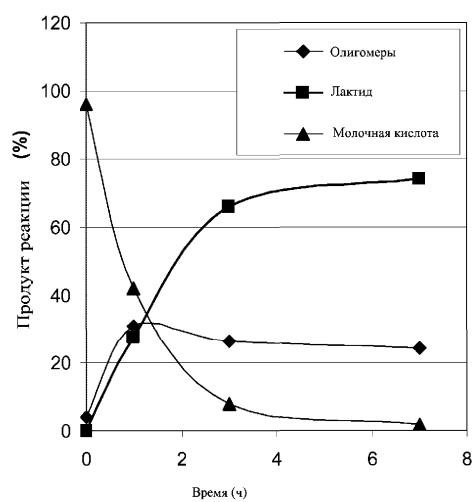
11. Способ по пп.1-10, характеризующийся тем, что X - это Al.

12. Способ по пп.1-11, характеризующийся тем, что указанный цеолит представляет собой по крайней мере три взаимосвязанные и непараллельные канальные системы.

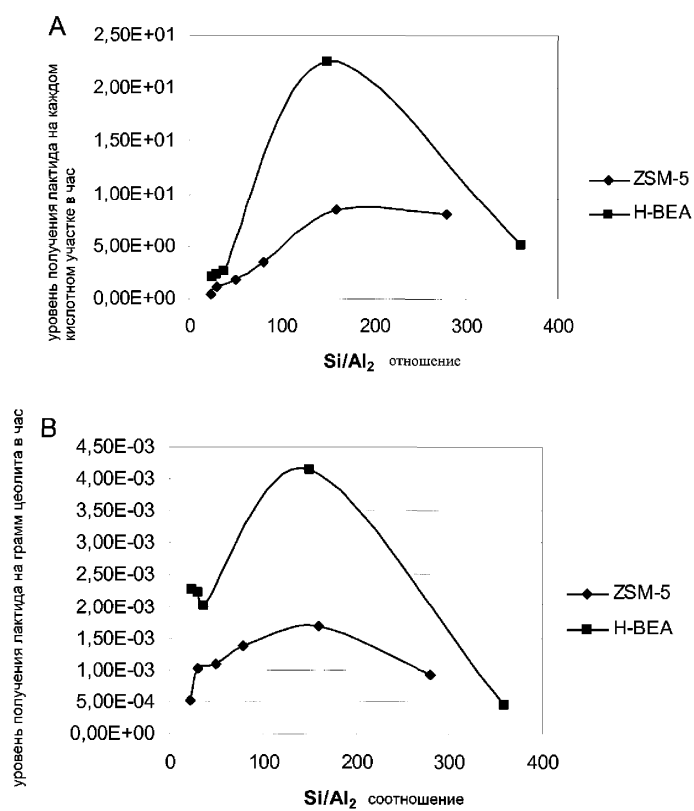
13. Способ по пп.1-12, характеризующийся тем, что указанная гидроксикарбоновая кислота и/или аминокислота предоставляются в составе, включающем указанную гидроксикарбоновую кислоту и/или аминокислоту в концентрации по крайней мере 1 вес.% относительно всего веса состава.

14. Способ по пп.1-13, характеризующийся тем, что указанный процесс осуществляют в условиях удаления воды.

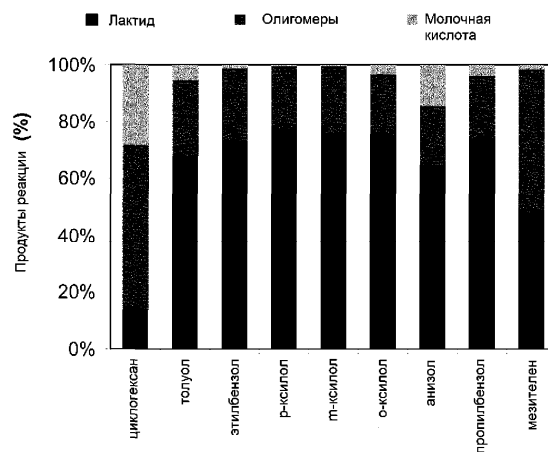
15. Способ по п.14, характеризующийся тем, что указанное удаление воды осуществляют посредством азеотропной дистилляции.



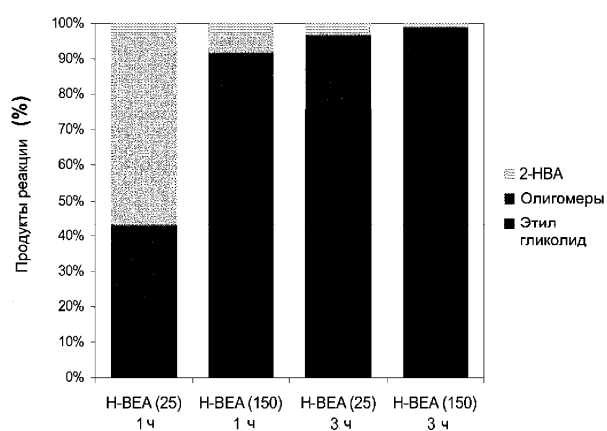
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

