

Санкт-Петербургский государственный университет

на правах рукописи

Родыгин Константин Сергеевич

ПОСТРОЕНИЕ УГЛЕРОД-НЕЙТРАЛЬНОГО ЦИКЛА И РАЗРАБОТКА АТОМ-
ЭКОНОМИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ
КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

Научная специальность: 1.4.3. Органическая химия

научный доклад
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, академик РАН
Анаников Валентин Павлович

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДА.....	14
2.1. Построение атом-экономичных процессов на основе карбида кальция	15
2.1.1. Синтез тиовиниловых эфиров и тиоэтенон 15	15
2.1.2. Реакция карбида кальция с дисульфидами..... 17	17
2.1.3. Получение простых виниловых эфиров..... 18	18
2.1.4. Винилирование терпеновых спиртов – путь к химически разбираемым полимерам	21
2.1.5. Получение О-виниловых эфиров производных углеводов..... 25	25
2.1.6. Синтез N-винильных производных..... 27	27
2.1.7. Синтез бис(фосфиноксидо)этанов	30
2.1.8. Получение ¹³ C и D меченых соединений	31
2.1.9. Получение [¹³ C+D] дважды меченых соединений	36
2.1.10. Получение уксусного альдегида	38
2.1.11. Электрохимически-промотируемое получение триазолов	40
2.2. Получение катализаторов из карбида кальция	41
2.3. Получение карбида кальция из углеродистых отходов	48
2.4. Получение композитных материалов из карбидного шлама	52
2.5. Утилизация карбидного шлама с получением водорода	53
3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
4. БЛАГОДАРНОСТИ	58
5. ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДА	59

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Активное развитие органической химии во многом было обусловлено необходимостью разработки синтетических методов и подходов к переработке углеводородного сырья. Именно на продуктах химической модификации природных углеводородов строятся многочисленные цепочки превращений, обеспечивающие доступ к критически важным продуктам химической промышленности, без которых современная жизнь не представляется возможной. Объемы и интенсивность извлечения и переработки углеводородного сырья растут высокими темпами каждый год. Учитывая несопоставимо низкую скорость восстановления природных углеводородных ресурсов, очевидной и неизбежной является проблема недостатка необходимых источников жизненно важных соединений и материалов в ближайшем будущем. Исчерпаемость и конечность углеводородного сырья не вызывает сомнений. В связи с этим сравнительно недавно произошло существенное изменение парадигмы современной промышленной и препаративной химии. Помимо классического выхода химической реакции, сегодня оценивается еще ряд показателей, позволяющих сделать вывод об общей эффективности того или иного процесса. В идеальном варианте химический процесс должен протекать с образованием одного продукта, в состав которого входят все атомы исходных реагентов. Такие процессы являются атом-экономичными. При выборе подходов к целевым продуктам предпочтение может отдаваться процессам и с меньшим выходом, но с большей атом-экономичностью, т.к. утилизация побочных продуктов может быть связана с существенными затратами. Более того, предпочтение может отдаваться определенным атомам или функциям, в том числе атому углерода. Это связано с тем, что добыча углеводородов заключается в извлечении большого количества углеродсодержащих соединений из-под поверхности с последующим использованием этих соединений в том или ином виде. Как правило, конечным продуктом использования углеводородного сырья является углекислый газ, который образуется как в процессе прямого окисления углеводородов (горение), так и в процессах их извлечения и переработки, а также при утилизации отработанных материалов на их основе. Результатом такого подхода является постоянное снижение доли элементного углерода под поверхностью земли и постоянное увеличение этой доли над поверхностью. Этот цикл, в который включено огромное количество химических производств, не является углерод-нейтральным. На сегодняшний день он признан неэффективным, а законодательные нормы ограничивают количество выбрасываемого углекислого газа, обязуя жестко контролировать углеродный след и

либо снижать количество выбрасываемого углекислого газа, либо возвращать определенное количество углерода на начальную стадию производства. Конечно, полностью замкнуть этот цикл не представляется возможным, поэтому на данный момент ведется активный поиск подходов, позволяющих максимально возвращать углерод в производство в том или ином виде. Таким образом, построение углерод-нейтрального цикла является актуальной задачей.

Перспективным агентом, который мог бы внести существенный вклад в область повышения углерод-нейтральности химических производств, может служить карбид кальция. Сегодня это крупнотоннажный продукт химической промышленности, производство которого измеряется миллионами тонн ежегодно. Для производства карбида кальция необходимы только неорганические реагенты: уголь и известь. В результате высокотемпературного спекания реакционной смеси получается карбид кальция, который одновременно является и ацетиленидом, то есть может рассматриваться как неорганическое соединение, так и органическое. Гидролиз карбида кальция приводит к образованию ацетилена – углеводорода простейшего строения из ряда алкинов. Путем последовательных реакций присоединения (а реакции присоединения по определению являются атом-экономичными) из карбидного ацетилена может быть получен широкий спектр востребованных химических продуктов, аналогичных таковым, полученным из ацетилена, получаемого в результате крекинга природных углеводородов. Принципиальным в этом случае является разница в источниках ацетилена: либо добываемые углеводороды, либо не углеводородное сырье (уголь и известняк) в случае карбида кальция. Таким образом, из преимуществ использования карбида кальция можно отметить следующие:

- независимость от ископаемых углеводородов. При необходимости реализовать какое-либо химическое производство, основанное на ацетилене, на конкретной территории, можно использовать карбидный метод без привязки к наличию природных углеводородов.

- утилизация любого типа углерода. В качестве исходного сырья для получения карбида кальция не обязательно использовать кокс или антрацит (или какой-либо иной ископаемый ресурс). Как показали экспериментальные работы, в том числе выполненные в ходе настоящего исследования, в качестве углерода можно использовать практически любой источник: отходы пиролизного производства, возобновляемую биомассу, твердые бытовые отходы и пр.

- многократное использование извести. После гидролиза карбида кальция образуется так называемый карбидный шлам, который в основном состоит из гидроксида кальция. Чистота шлама определяется в первую очередь чистотой исходного углерода для синтеза карбида кальция. При использовании достаточно чистого углерода (например, полученного в ходе пиролиза), образующийся шлам также представляет собой практически чистый гидроксид кальция. Термически нестойкий гидроксид при нагреве дегидратируется с образованием оксида кальция, который, в свою очередь является исходным сырьем в синтезе карбида кальция. Таким образом, образующийся оксид кальция можно использовать повторно (и многократно), что позволяет отказаться от добычи новых партий известняка, а также нивелирует проблему утилизации больших объемов карбидного шлама, зачастую сопровождающую карбидное производство.

На первый взгляд может показаться, что принципиальным недостатком карбидного производства являются слишком высокие температуры синтеза карбида кальция (2000-2200 °С). Но стоит отметить, что последующий гидролиз карбида – экзотермический процесс, поэтому существенная часть затраченной энергии может возвращаться в виде тепла при получении ацетилена. В то же время, альтернативный путь получения ацетилена из углеводородного сырья также требует высоких температур (более 1600 °С) или катализаторов, или особых условий (плазмы); причем, как правило, селективность последних процессов крайне невелика, и помимо ацетилена образуется ряд других углеводородов и сажа.

Стоит отметить, что карбидные производства и производства, основанные на карбидном ацетилене, ранее успешно работали на территории страны, являясь неотъемлемой частью общей химической промышленности. К сожалению, карбидные заводы, как и многие другие химические производства, перестали существовать по различным причинам, но на сегодняшний день идет работа по их восстановлению. Таким образом, построение углерод-нейтрального цикла путем атом-экономичных превращений на основе использования карбидного ацетилена является актуальной задачей.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка углерод-нейтрального подхода для получения широкого спектра химических соединений с использованием карбида кальция. Исходя из цели работы, можно сформулировать следующие задачи:

- разработать углерод-нейтральный подход к получению карбида кальция; показать, что производство карбида кальция может быть независимым от ископаемых форм углерода;

- разработать атом-экономичные превращения с участием карбида кальция для синтеза органических соединений различных классов;

- разработать подход к синтезу промышленно значимых мономеров на основе реакций с карбидом кальция;

- предложить подходы к получению крупнотоннажных соединений с применением карбида кальция в качестве исходного сырья;

- показать возможность образования эффективных катализаторов из карбида кальция и продемонстрировать их каталитическую активность;

- предложить подходы к получению ^{13}C и D меченых соединений с применением карбида кальция;

- разработать подходы к применению карбидного шлама в качестве наполнителя для создания новых композиционных материалов;

- предложить стратегию утилизации карбидного шлама с получением водорода.

Научная новизна. Химия карбида кальция неразрывно связана с химией ацетилена, которая, в свою очередь, богата историей и большим объемом накопленных знаний, выдающихся исследований и интересных работ, а также критически важных реакций для химической промышленности. История химии ацетилена берет свои истоки из работ А.Е. Фаворского, М.Г. Кучерова, В. Реппе, М.Ф. Шостаковского, Б.А. Трофимова.

Химия карбида кальция ранее не рассматривалась как отдельное направление. В научных работах карбид кальция упоминается, как правило, в качестве удобного лабораторного источника ацетилена, который далее вступает в превращения. Работы по синтезу карбида кальция посвящены улучшению и удешевлению карбидного производства. В связи с этим научная новизна настоящей работы требует отдельного пояснения.

Карбид кальция в качестве генерируемого in situ ацетилена. Многие химические превращения (например, реакции нуклеофильного присоединения к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи) описаны как для газообразного ацетилена, так и для смеси карбида кальция с водой. В этом случае для протекания реакции необходимо просто заменить ацетилен на смесь карбида кальция с соответствующим количеством воды. При этом ацетилен

генерируется в ходе процесса и вступает в реакцию. Такая замена, несмотря на ее очевидность и простоту, обладает рядом преимуществ: с карбидом кальция удобнее работать, можно использовать стехиометрическое количество ацетилена, нет необходимости в дорогостоящем газовом оборудовании. Отдельно следует указать, что в случае карбида кальция реакция протекает при относительно невысоких давлениях, поскольку при насыщении смеси ацетиленом гидролиз карбида кальция замедляется или останавливается. Из обзора литературы следует, что подобные реакции либо не описаны (например, реакция тиовинилирования с применением карбида кальция), описаны в малодоступной литературе (работы В. Реппе), либо описаны лишь в русскоязычных источниках, не нашедших распространения за рубежом и не опубликованных в электронном виде (реакция получения виниловых эфиров из карбида кальция). Таким образом, большое количество реакций остаются недоступными современным синтетическим коллективам, и, несмотря на кажущуюся идентичность с ацетиленовой химией, требуют иных условий проведения, а, следовательно, и работ по оптимизации, выяснению границ применимости процесса и ряда других особенностей. В связи с полным отсутствием в литературе сведений о ряде реакций с карбидом кальция, закрытым доступом к некоторым работам, отсутствию возможности получить информацию, а также принципиальными отличиями процессов с карбидом кальция, работы по данному направлению являются новыми и востребованными. Данный вывод подтверждается публикациями по этому направлению в авторитетных изданиях, большим количеством цитирований опубликованных работ, а также проявляемым интересом со стороны исследователей. Востребованность обусловлена в том числе запретом на хранение газообразного ацетилена в баллонах внутри лабораторий (как в нашей стране, так и за рубежом), и, как следствие, невозможности реализации описанных для ацетилена процессов. Кроме того, несмотря на кажущуюся очевидность замены ацетилена на карбид кальция, реальных, действующих синтетических процедур в литературе описано крайне мало. Поэтому, казалось бы, простая замена ацетилена на карбид кальция на практике выливается в комплексную работу, потому что, как выяснилось, далеко не все реакции, характерные для ацетилена, могут быть в принципе переформатированы на использование карбида кальция.

Отдельно хотелось бы отметить описанную выше новизну по данному направлению. Возможность использования карбида кальция напрямую, минуя стадию сбора газообразного ацетилена, можно рассматривать как перспективную технологию в химической промышленности. Сегодня весь карбид кальция проходит через стадию

гидролиза с целью сбора ацетилена и дальнейшего его применения. Гидролиз карбида кальция и улавливание газообразного ацетилена – технически сложный и дорогостоящий процесс. Выделяющийся ацетилен может взрываться, полимеризоваться при повышенных температурах и давлении (в баллоны с ацетиленом добавляют ацетон, который выполняет функцию стабилизатора, соответственно при использовании ацетилена из баллонов его предварительно необходимо очищать от ацетона). Поэтому есть определенный ряд технических сложностей, связанных с использованием газообразного ацетилена, его транспортировкой, хранением и собственно применением. Все эти дополнительные стадии ведут к увеличению затрат. Прямое использование ацетиленового фрагмента из карбида кальция, минуя стадию газообразного ацетилена, упрощает и удешевляет производство, поскольку карбид кальция не горюч, взрывобезопасен, легко транспортируем, а также не требует дорогостоящего газового оборудования. Таким образом, настоящую работу можно рассматривать как первый шаг на пути к прямому использованию карбида вместо ацетилена в промышленных процессах. И, несмотря на кажущуюся простоту и очевидность замены ацетилена карбидом кальция, в широкой практике это до сих пор не реализовано.

Карбид кальция в качестве уникального источника ацетиленового фрагмента.

Как удалось выяснить в ходе настоящего исследования, карбид кальция может вступать во взаимодействия, которые недоступны для газообразного ацетилена. Описанные по данному направлению работы являются полностью оригинальными, не представленными ранее. К таким работам, прежде всего, относятся разработанные подходы к получению ^{13}C и D меченых соединений. Данный подход основан на использовании предварительно меченого ^{13}C карбида кальция или применения оксида дейтерия для гидролиза карбида кальция. В случае с углеродной меткой карбид кальция передает имеющуюся метку полностью, соответственно оба меченых углеродных атома переходят в состав органического субстрата с количественной изотопной чистотой. Данный путь очень удобен и проходит в одну стадию. Исходный меченый карбид кальция легко получается в муфельной печи при совместном нагревании металлического кальция с коммерчески доступным меченым углеродом. Еще одной меткой, которая может быть введена с помощью карбида кальция в молекулы органических соединений, является дейтерий. Для этого необходимо вместо обычной воды использовать оксид дейтерия при гидролизе карбида кальция. Выделяющийся дидейтероацетилен вступает в характерные для обычного ацетилена трансформации с сохранением атомов дейтерия

в конечных продуктах. Стоит отметить, что в случае добываемого из углеводородов ацетилена такие превращения являются недоступными, поэтому и описываемые здесь исследования являются новыми.

Еще одним направлением работы с принципиальным отличием от химии газообразного ацетилена является использование карбида кальция в качестве источника высокочистого углерода. Углерод может быть получен из карбида кальция при нагревании в присутствии окислителей, например, хлора. При этом получается термически нестойкий дихлорацетилен, который быстро разлагается с образованием углеродистых материалов. Если предварительно добавить к карбиду кальция соль какого-либо металла, то соли металлов будут восстанавливаться образующимся углеродом. Далее, частицы металлов будут «прожигать» углеродистую подложку и, тем самым, прочно в ней закрепляться. Полученные таким образом «металлы на углероде» продемонстрировали многообещающие каталитические свойства в реакциях селективного гидрирования и кросс-сочетания. Данный материал также является принципиально новым, не описанным ранее в химии ацетилена.

При гидролизе карбида кальция образуется большое количество так называемого карбидного шлама, гидроксида кальция. Отсутствие путей эффективной переработки шлама во многом предопределило судьбу карбидных производств. Критически неудачной стратегией на сегодняшний день можно считать рассмотрение шлама в качестве отхода химической промышленности с последующим складированием на полигонах. Такой подход неизбежно диктует идеологическую составляющую подавляющего большинства работ по этому направлению: ключевым показателем эффективности в работах является количество шлама, который удалось максимально вовлечь в какой-либо процесс, причем свойства конечных продуктов зачастую не исследуются. В настоящей работе была предложена принципиально новая идеология: карбидный шлам рассматривался не в качестве отхода химического производства, а в качестве перспективного агента в других несвязанных с химией областях. Данный подход принципиально отличается от описанного ранее тем, что ключевым показателем эффективности работы является не количество утилизированного шлама, а конечные свойства материалов. То есть основная идея предполагала пусть и меньшую степень утилизации шлама, но улучшенные свойства материалов на его основе. Это позволит сформировать спрос на конечные материалы, а, значит, и позволит решить проблему с утилизацией шлама. Возможность практической реализации была продемонстрирована

на примере получения новых композитных материалов на основе карбидного шлама с улучшенными свойствами.

Альтернативным вариантом использования карбидного шлама является извлечение из него водорода. Нагревание смеси металлического кальция с карбидным шламом ведет к количественному выделению водорода и образованию в качестве еще одного продукта оксида кальция. Образующийся водород может быть использован в качестве топлива или в химической промышленности, а оксид кальция в качестве исходного агента при синтезе карбида кальция. Оба предложенных направления по переработке карбидного шлама не были описаны ранее.

Конечно, широкий диапазон возможных применений карбида кальция, в том числе, для получения промышленно значимых продуктов, требует улучшений производства непосредственно самого карбида кальция. В рамках данного направления в настоящей работе впервые был разработан подход, основанный на использовании в качестве сырья для производства карбида кальция углеродистых отходов: продуктов пиролиза твердых бытовых отходов, катионообменных смол, продуктов переработки биомассы и других.

Практическая значимость работы. Ценность работы с практической стороны заключается в следующем:

- разработанные синтетические процедуры получения винильных производных могут быть использованы на производстве, поскольку была показана их масштабируемость. Непосредственно винильные производные находят свое широкое применение в качестве мономеров;

- полученные и исследованные катализаторы на основе различных металлов, нанесенных на углеродистую подложку, могут найти свое применение в промышленно значимых процессах селективного полугидрирования алкинов и ацетилена, что является критически важным процессом, например, в очистке этилена;

- описанная схема получения уксусного альдегида (крупнотоннажного агента сегодняшней химической промышленности) также может быть использована на производстве, заменив собой классические способы получения из ацетилена и этилена;

- предложенные подходы к получению карбида кальция из различных углерод-содержащих отходов, безусловно, должны найти свое применение при производстве карбида кальция в промышленности, поскольку решают сразу несколько актуальных проблем: поиск исходных углеродистых материалов для синтеза карбида

кальция, утилизация многослойных отходов, снижение выбросов углекислого газа, огромные количества которого выделяются в окружающую среду при добыче угля тем или иным способом;

- введение ^{13}C и D меток с помощью карбида кальция в молекулы органических соединений представляет собой эффективную и удобную процедуру, позволяющую вводить метки ^{13}C и/или D;

- карбидный шлак может быть использован в качестве наполнителя в композитных материалах с различными полимерными матрицами;

- карбидный шлак может служить источником водорода при совместном нагревании его с различными активными металлами. При нагревании шлака с металлическим кальцием помимо ценного водорода образуется оксид кальция, полностью пригодный для синтеза карбида кальция.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

- Получение винильных производных с применением карбида кальция в качестве источника ацетилена.
- Получение ^{13}C и D меченых соединений в реакциях с карбидом кальция.
- Получение катализаторов по типу металл на углероде из карбида кальция.
- Получение ацетальдегида с применением карбида кальция в качестве поставщика CC фрагмента.
- Получение ряда гетероциклических соединений из карбида кальция.
- Разработка стратегии получения карбида кальция из различных углеродистых отходов.
- Получение водорода из карбидного шлака.
- Получение новых композитных материалов на основе карбидного шлака и исследование их свойств.

Методология и методы исследования. Современная методология органического синтеза использовалась в ходе выполнения настоящей работы. Описываемые химические превращения стимулировались термически, каталитически и электрохимически. Мониторинг реакций осуществлялся методом ТСХ, спектроскопии ЯМР ^1H и хромато-масс-спектрометрии. Выходы продуктов определялись гравиметрически, волюмометрически, термогравиметрически, а также методом спектроскопии ЯМР ^1H . Структуры соединений устанавливались с использованием

методов ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Чистота полученных соединений определялась методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов синтеза и анализа соединений, а также воспроизводимостью описанных процедур. Структурные исследования были выполнены оптимально подобранным комплексом физико-химических методов. Все реакции воспроизводились не менее трех раз, все процедуры систематически проверялись. Механизмы большинства процессов исследовались с определением ключевых интермедиатов экспериментальными и расчетными методами. Каждая реакция была проведена для нескольких субстратов, в том числе различных классов. Полученные в ходе работы научные результаты были опубликованы в виде статей, содержащих экспериментальные процедуры, которые были успешно воспроизведены коллегами из других научных коллективов, с последующим цитированием оригинальных работ.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях в виде устных и пленарных докладов: Четвёртый Междисциплинарный Симпозиум по Медицинской, Органической и Биологической Химии и Фармацевтике (Новый Свет, Крым, РФ, 2018); IUPAC International Conference on Green Chemistry, (Bangkok, Thailand, 2018); The Fifth International Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, РФ, 2019); IX Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, РФ, 2019); XVI международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, РФ, 2020); KOST, Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (Сочи, РФ, 2021); XVII международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, РФ, 2021); XVIII международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, РФ, 2022); The Sixth International Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, РФ, 2022); XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, РФ, 2023).

Публикации по теме диссертации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 34 статьях (в том числе, 8 обзорах) в международных рецензируемых

журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в проведении экспериментов, определении направлений исследований, обработке, анализе полученных результатов и обобщении. Все выводы, сделанные в работе, основаны на результатах, полученных автором лично или при его участии. Под руководством автора по теме данной работы подготовлены и защищены две дипломные работы. Отдельные части работы выполнялись при поддержке грантов РФ: 21-03-20003, 16-13-10301; РФФИ 19-29-08020, а также проекта СПбГУ Pure ID: 62227727.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДА

В настоящем докладе представлены результаты по двум ключевым направлениям работы. Первым направлением являлась разработка атом-экономичного подхода к соединениям различных классов с участием карбида кальция (Рисунок 1, левая часть) для построения углерод-нейтрального цикла [1]. В этих работах был продемонстрирован потенциал карбида кальция как синтетического агента органического синтеза [2, 3], показаны его возможности в выбранных реакциях в сравнении с газообразными ацетиленом [4] и этиленом [5]. Также были разработаны методологии получения промышленно значимых *O,S,N*-винильных производных [6], мономеров [7], гетероциклов [8], а также уксусного альдегида [9]. Еще одной частью данного направления являлось использование карбида кальция в качестве прекурсора сложных металлсодержащих катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя в селективном гидрировании алкинов. Все подразделы из этого блока были объединены идеей о возможности использования карбида кальция в органической химии, о границах применимости этого реагента, о круге процессов и подходов, в которых карбид кальция мог бы заменить газообразный ацетилен или выступить в роли уникального компонента реакций. Конечно, активное применение карбида кальция, в том числе в промышленно значимых процессах, предполагает усовершенствование подходов к синтезу карбида кальция (Рисунок 1, правая часть), поскольку сегодняшняя промышленная технология его получения весьма энергозатратна, т.к. процесс протекает при 2200 °С. В этой части работы было показано, что возможен ряд усовершенствований как в процессе получения карбида кальция с целью его удешевления, так и в эффективном использовании побочного продукта карбидного производства – карбидного шлама.

Оба направления работы взаимосвязаны и не могут рассматриваться отдельно. С одной стороны, разработка атом-экономичных подходов к синтезу органических соединений обусловлена наличием возобновляемых ресурсов для синтеза карбида кальция. С другой стороны, широкий спектр процедур для получения ключевых агентов химической промышленности создает повышенный спрос на карбид кальция, что неизбежно приводит к необходимости проведения оптимизационных работ по получению карбида кальция с целью удешевления его конечной стоимости. Причем конечная стоимость в этом случае будет определяться не только и не столько выходом реакции и температурой синтеза, сколько возможностью проведения данного процесса в устойчивой форме, то есть в циклическом и безотходном формате.

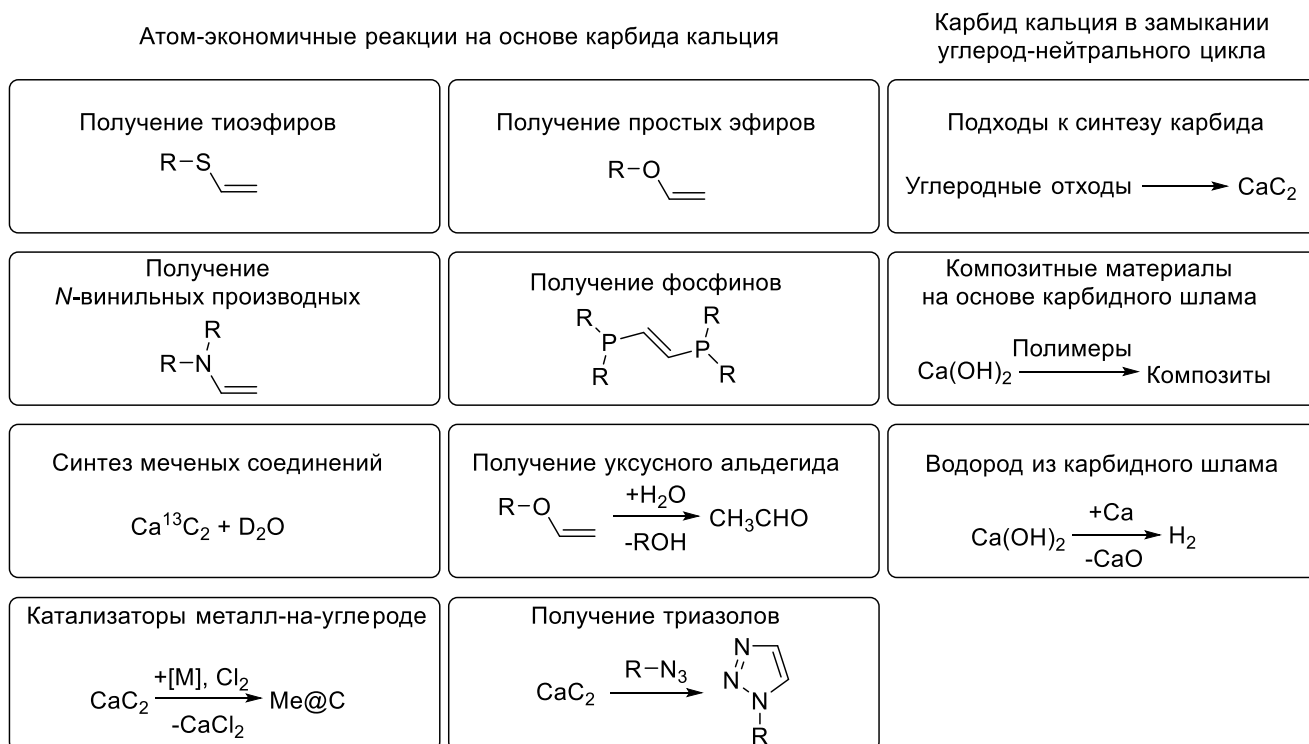


Рисунок 1. Карбид кальция в атом-экономичных превращениях (слева) и построении углерод-нейтрального цикла (справа)

2.1. Построение атом-экономичных процессов на основе карбида кальция

2.1.1. Синтез тиовиниловых эфиров и тиоэтенон

Важной задачей современной органической химии является получение виниловых тиоэфиров, которые представляют собой удобные блоки для включения функциональных групп с атомом серы в молекулы полимеров. Виниловые тиоэфиры можно синтезировать из ацетилена и тиолов с помощью гидротиолирования (так называемой тиол-иновой реакции). Такой синтез требует ацетиленового оборудования высокого давления (10-50 атм) для сильнощелочных условий, поэтому данный подход не нашел широкого распространения в лабораторной практике. Для разработки альтернативного подхода нами был использован карбид кальция в качестве источника ацетилена. Было обнаружено, что карбид кальция в присутствии основания взаимодействует с тиолами **1** с образованием соответствующих тиоэфиров **2** (Схема 1) [10, 11, 12]. Далее, была проведена оптимизация данной реакции с варьированием температуры, времени, растворителя и соотношения реагентов и добавок. Оптимальными условиями для реакции оказались следующие: 100 °С, 3 часа, ДМФА в качестве растворителя, КОН в качестве добавки. Введение воды в стехиометрическом количестве запускало реакцию. Следует отметить, что после добавления всех компонентов (вода вводилась в последнюю очередь), реакция не начиналась на холоду,

т.к. карбид кальция сольватировался ДМФА, и гидролиз был затруднен. При помещении реакционной виалы в горячую баню скорость реакции резко возросла и наблюдалось выделение газообразного продукта. Ацетилен, как углеводород, очень хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, в т.ч. ДМФА. Так, удалось зарегистрировать ^1H - и ^{13}C -спектр газообразного ацетилена в $\text{DMSO-}d_6$ после непродолжительного барботирования газообразного ацетилена через ЯМР ампулу с растворителем. При этом не было необходимости в накоплении спектра или работе под давлением. Раствор ацетилена в ДМСО оказался устойчивым и мог храниться определенное время. Благодаря хорошей растворимости ацетилена в полярных растворителях, а также постоянному расходу ацетилена и превращению его в целевой продукт, давление в ходе реакции возрастало незначительно, а по завершении процесса практически было равно атмосферному. После оптимизации реакции тиовинилирования были протестированы другие тиолы (Схема 1). В результате был получен широкий спектр виниловых тиоэфиров.

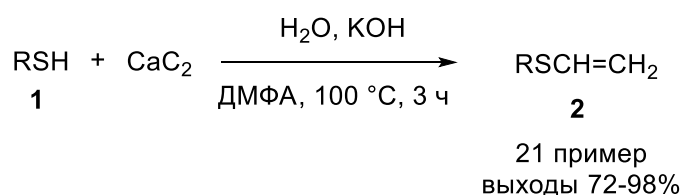


Схема 1. Взаимодействие тиолов с карбидом кальция

Механизм данного процесса является дискуссионным: реакция может проходить в результате высвобождения газообразного ацетилена, или же непосредственно C_2 -фрагмент из карбида кальция может встраиваться в конечные продукты. Для выяснения деталей механизма был проведен эксперимент в отсутствие воды. Для данного исследования реакцию проводили в сухом растворителе в присутствии молекулярных сит. Это привело к 1,2-бис(фенилсульфанил)этену (**3**) с выходом 45% (ГХ-МС), при этом образования фенилвинилсульфида (**4**) не наблюдалось. Вероятный путь в этом случае (Схема 2; путь А) должен включать реакцию карбида кальция с тиолом, приводящую к образованию фенилэтинилсульфида, с последующим гидротиолированием второй молекулой тиола, что является известной стадией. В присутствии воды реакция проходила через стадию выделения газообразного ацетилена (Схема 2, путь Б).

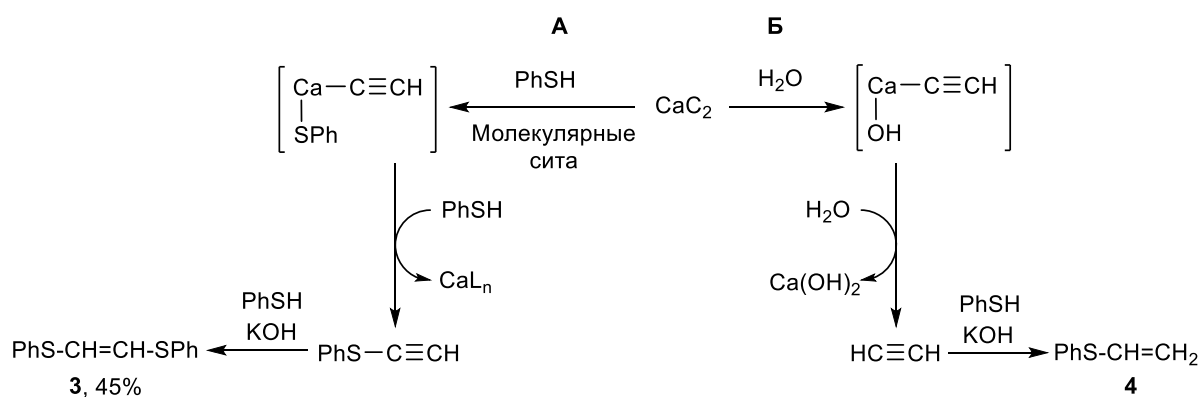


Схема 2. Предполагаемый механизм взаимодействия тиолов с карбидом кальция в отсутствие воды (А); и в присутствии воды (Б)

При проведении реакции с дитиолами **5**, нуклеофильное присоединение протекало аналогичным образом с образованием дивиниловых тиоэфиров **6**, что было показано на нескольких примерах (Схема 3) [13].

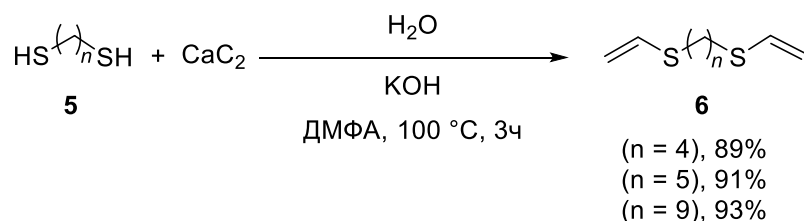


Схема 3. Реакция карбида кальция с дитиолами

2.1.2. Реакция карбида кальция с дисульфидами

Тиолы являются весьма неудобными субстратами в органическом синтезе, поскольку, во-первых, легко окисляются с образованием соответствующих дисульфидов, а, во-вторых, обладают крайне неприятным запахом и высокой токсичностью. Было предложено проводить получение виниловых тиоэфиров **2** из карбида кальция и дисульфидов **7** вместо тиолов. Удивительно, но в результате реакции были получены не только виниловые тиоэфиры **2**. Среди продуктов реакции также оказались бис(тио)этенны **3**. И виниловые тиоэфиры, и тиоэтенны могут быть получены с хорошими выходами после простой процедуры выделения. Реакция происходила в мягких условиях в завинчивающейся пробирке. По-видимому, разрыв связи S-S происходил именно в основных условиях, а образовавшиеся нуклеофилы присоединялись к тройной ацетиленовой связи из карбида кальция с последующим образованием винилсульфидов. С другой стороны, возможно также внедрение ацетилена по связи S-S в дисульфиде, которое начинается с образования этинилтиопроизводного, к которому на второй стадии присоединяется еще одна молекула тиола. Варьируя соотношение дисульфид/карбид, оказалось возможным

регулировать образование мажорного продукта (Схема 4). Для большинства субстратов удалось добиться высокой селективности (образование одного продукта), для особо сложных случаев соотношения продуктов составляли 1:1 или 1:3 [14].

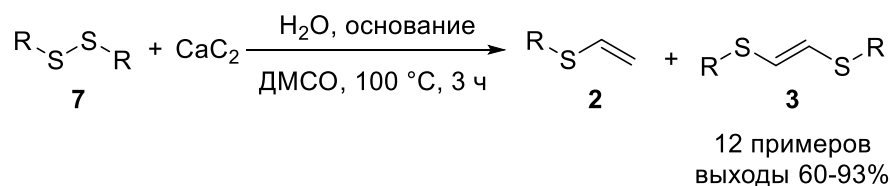


Схема 4. Реакция карбида кальция с дисульфидами

2.1.3. Получение простых виниловых эфиров

Простые виниловые эфиры имеют большое значение в современной химии, поскольку многие из них являются крупнотоннажными продуктами химических производств (например, изобутилвиниловый эфир). Несмотря на то, что пути к синтезу востребованных виниловых эфиров довольно разнообразны, стоит отметить, что промышленный способ основан на газообразном ацетилене. Также стоит упомянуть, что действующие технологии производства виниловых эфиров отсутствуют в свободном доступе или защищены патентами, поэтому в период активного импортозамещения принципиально важно разработать альтернативный подход к их синтезу. В настоящей работе в качестве источника ацетилена был использован карбид кальция. После варьирования условий и нескольких стадий оптимизации удалось получить ряд простых виниловых эфиров **9** из соответствующих спиртов **8** (Схема 5) [15, 16].

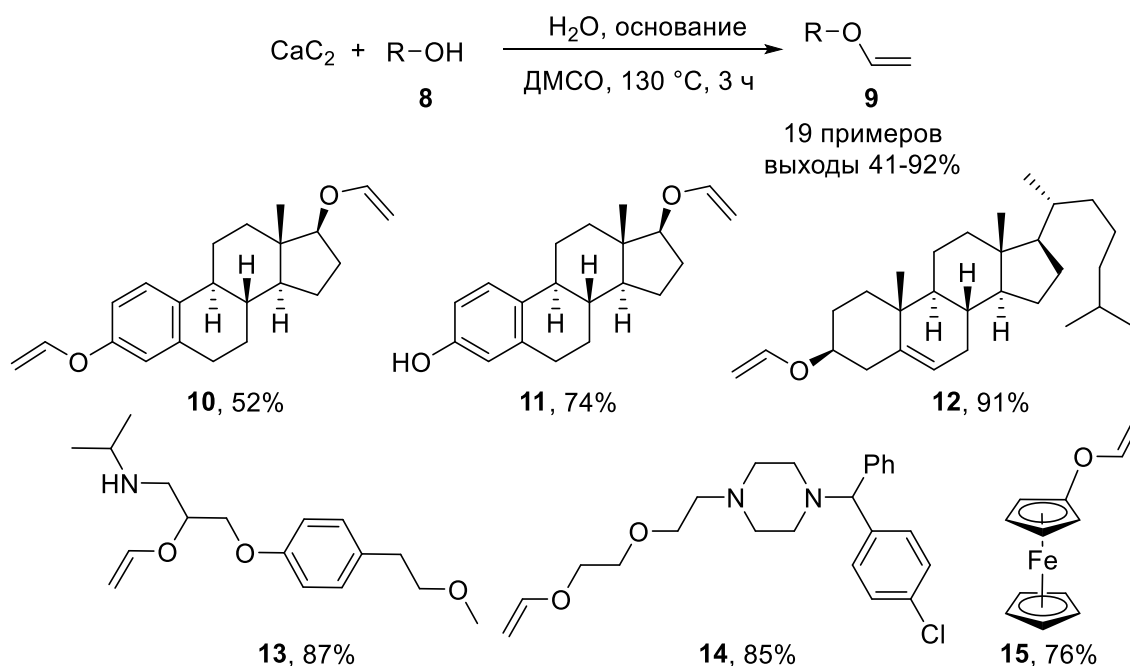


Схема 5. Получение простых виниловых эфиров с использованием карбида кальция в качестве источника ацетилена

Винилирование алифатических и циклических спиртов оказалось успешным, и соответствующие виниловые эфиры **9** были получены с выходами >80%. Ароматические спирты и особенно спирты с электроноакцепторными группами в кольце гораздо хуже вступали в реакцию, и соответствующие виниловые эфиры удалось выделить со средними и умеренными выходами не менее 41%. С одной стороны, невысокие выходы могут стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении, а с другой стороны, такая разница в реакционной способности позволяет селективно вводить винильную функцию в сложные молекулы с двумя и более гидроксильными группами. Кроме того, эффективность винилирования карбидом кальция удалось увеличить посредством проведения реакции в присутствии добавки фторида калия. Фторид калия в ДМСО представляет собой супероснование, способное хорошо отнимать протон от молекул спиртов со слабой кислотностью. Благодаря отработанной на простых субстратах процедуре, в ходе работы удалось подобрать условия для винилирования сложных молекул, в том числе с высокой биологической активностью, и действующих субстанций, входящих в состав лекарственных препаратов. Так был получен дивиниловый эфир эстрадиола (**10**), а в отсутствие фторида калия его моновиниловый эфир (**11**). Структура эфиров была определена и подтверждена двумерной спектроскопией ЯМР: HMBC, NOESY и рентгеноструктурным анализом.

Обработка холестерина CaC_2 давала продукт винилирования **12** с отличным выходом 91%. Для дальнейшего изучения возможностей функционализации сложных молекул на поздних стадиях были получены виниловые эфиры метопролола **13** (метопролол является селективным блокатором β_1 -рецепторов; в продаже под торговой маркой Lopressor®) с выходом 87% и хорошей селективностью 5:1 между О-винилированным продуктом и N-винилированным продуктом; гидроксизина (транквилизатор, продаваемый как Atarax®) (**14**) с выходом 85% и ферроценола (**15**) с выходом 76%. Структуры конечных соединений были подтверждены спектрами ЯМР: HMBC, HMQC и NOESY.

Механизм винилирования в присутствии фторида калия заслуживает отдельного внимания. На первой стадии образуется ацетилен в результате гидролиза карбида кальция водой (Схема 6). Затем нуклеофильное присоединение гидроксильной группы к тройной связи дополнительно облегчается за счет образования промежуточного комплекса, в состав которого входит фторид-анион. Комплексы и кластеры галогенид-анионов с ацетиленом известны, а водородные связи между фторид-анионом и относительно кислым ацетиленовым протоном также ожидаемы в апротонных средах.

В литературе имеются сведения о взаимодействии F^- со спиртами, которое применялось в сенсорных приложениях. В этом случае промежуточный комплекс будет предварительно активировать субстраты в направлении желаемой реакции присоединения (Схема 6), а также повышать реакционную способность за счет делокализации электронной плотности. Если предположение верно, то менее электроотрицательные и более крупные атомы галогенов (Cl^- , Br^- и I^-) также могут проявлять подобный эффект, хотя и в меньшей степени. Как оказалось, наблюдаемые экспериментальные данные соответствовали предложенному механизму.

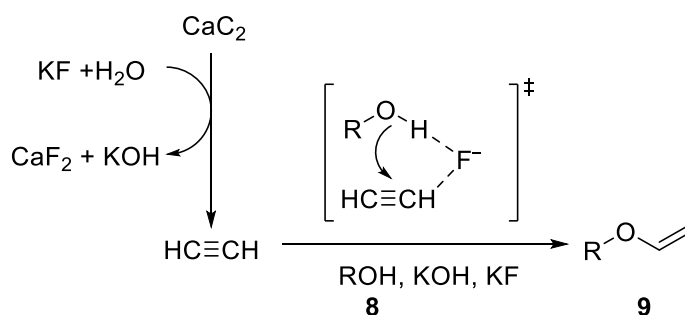


Схема 6. Предполагаемый механизм участия фторида калия в винилировании спиртов карбидом кальция

Далее была проведена серия теоретических расчетов на уровне CCSD(T)/6-311++G(d,p) с учетом влияния растворителя для выявления природы наблюдаемого активирующего действия фторид-аниона. Прямая реакция спирта с тройной связью ацетилена требует преодоления довольно высокого активационного барьера $\Delta E^\ddagger = 48,6$ ккал/моль. Теоретические расчеты показали, что и спирт, и ацетилен действительно координируются с анионом фтора. При этом водородная связь ацетиленового протона с гидроксильной группой обуславливает образование линейного промежуточного комплекса. Далее компьютерное исследование выявило два возможных пути: 1) реакция с фторид-анионом, который все еще координирован с ацетиленовым протоном; и 2) реакция фторид-аниона с гидроксильной группой. В первом случае активационный барьер превращения достигал $\Delta E^\ddagger = 55,4$ ккал/моль, что отражает увеличение отрицательного заряда алкинового звена, препятствующего нуклеофильному присоединению. Примечательно, что водородная связь между гидроксильной группой и фторид-анионом значительно снижала активационный барьер превращения до $\Delta E^\ddagger = 33,3$ ккал/моль. Общий процесс являлся экзотермическим при $\Delta E = -27,3$ ккал/моль. При анализе энергетических поверхностей ΔH и ΔG , а также при расчетах на других уровнях теории, были сделаны такие же выводы. Теоретическое моделирование процесса с участием Cl^- вместо F^- также было проведено, в результате чего был найден расчетный

энергетический барьер превращения $\Delta E^\ddagger = 37,1$ ккал/моль. Результаты согласуются с экспериментальными данными, где активирующий эффект хлорид-аниона был заметно меньше, чем у фторид-аниона. Конечно, вычислительное исследование представляет собой модель и может иметь некоторые ограничения по точности. Тем не менее, полученные расчетные данные ясно подтверждают преимущество F^- -опосредованного присоединения спиртов к алкину.

2.1.4. Винилирование терпеновых спиртов – путь к химически разбираемым полимерам

Модификация природных соединений путем внедрения новой двойной связи является перспективным направлением, так как позволяет получать из природных субстратов мономеры. С использованием стандартных процедур полимеризации полученные мономеры могут быть переведены в соответствующие полимеры. Поскольку такие полимеры содержат природные фрагменты, велика вероятность их разложения с образованием нетоксичных продуктов. Для проверки этой гипотезы были получены виниловые эфиры ментола (**17**), (-)-борнеола (**18**), фенхола (**19**), цитронеллола (**20**), яванола (**21**), *цис*-миртанолола (**22**) и розафена (**23**) (Схема 7) [17]. Исходные спирты **16** извлекаются из биомассы и не содержат двойной связи за исключением цитронеллола. Цитронеллол был добавлен в исследования, поскольку было необходимо определить толерантность субстратов с двойной связью в реакции введения еще одной двойной связи. Реакция также была проверена на розафене, который по своей структуре не является терпеном, но выделяется из биомассы, чтобы продемонстрировать универсальность методологии.

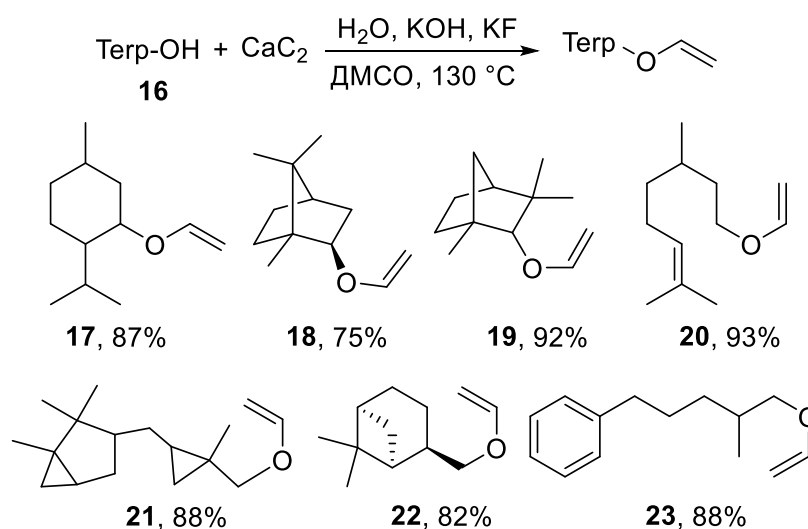


Схема 7. Модификация природных спиртов карбидом кальция

В соответствии с процедурой катионной полимеризации были получены соответствующие полимеры (**P17-P23**) с выходами от 71 до 81% (Схема 8). Образовавшиеся полимеры были твердыми или жидкими в зависимости от природы исходных эфиров. Полимерная природа продуктов была подтверждена методами ЯМР и ГПХ. Также были проведены ДСК и ТГА. Как выяснилось из проведенных исследований, полимеры являлись аморфными, а температура начала разложения составляла порядка 300 °С.

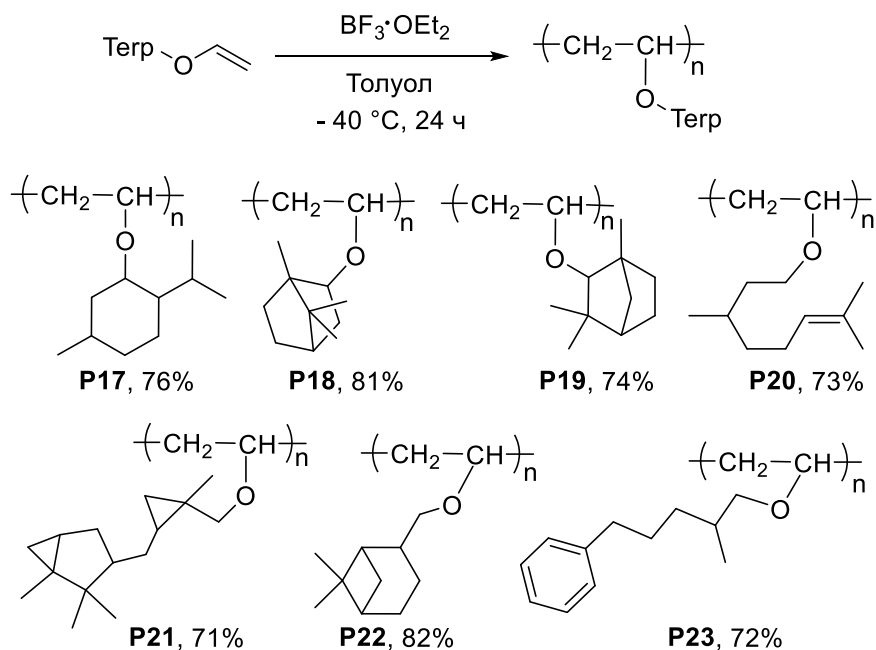


Схема 8. Полимеризация виниловых эфиров природных спиртов

Следующий этап работы заключался в разборке синтезированных полимеров посредством пиролиза при различных температурах с целью выяснения природы продуктов. Пиролиз проводили в двух вариантах: аналитический – при этом образец массой несколько миллиграммов помещали в пиролитическую приставку, соединенную с тандемом ГХ-МС; и лабораторный – при этом образец в количестве более 100 мг помещали в кварцевую трубку, которую далее нагревали в проточной муфельной печи с последующим улавливанием газообразных продуктов. После проведения экспериментов по пиролизу были идентифицированы следующие компоненты (Таблица 1, эксперименты, проводимые в кварцевой трубке, приведены отдельной строкой с пометкой “tube”).

Таблица 1. Массовые доли продуктов пиролитического разложения полимеров на основе природных спиртов

Полимер	T, °C	Спирт, %	Альдегид, %	Кетон, %	Итого, %
P17	350	87	-	8	95
	400	73	-	20	93
	tube	73	-	10	83
P18	450	37	-	59	96
	tube	36	-	47	83
P19	400	25	-	44	69
	450	26	-	52	78
	300	76	10	-	86
P20	350	66	27	-	93
	400	52	35	-	87
P21	300	86	3	-	89
P22	350	67	21	-	88
	tube	53	4	-	57
P23	300	56	44	-	100
	350	48	37	-	85
	400	48	35	-	83
	450	37	39	-	76

Пиролиз проходил быстро и приводил к образованию жидкой фазы, которую собирали и исследовали с помощью ЯМР и ГХ-МС. Состав каждой смеси после пиролиза зависел от температуры, и сумма продуктов могла достигать 100%, что является очень многообещающим результатом при переработке полимеров. В целом, составы смесей продуктов были одинаковыми как для аналитических, так и для лабораторных экспериментов. В случае пиролиза поливинилментола (**P17**) основными продуктами являлись ментол, ментон и сквален. Выход исходного спирта и сквалена с повышением температуры снижался, а выход соответствующего кетона увеличивался. При пиролизе в трубке основным продуктом также являлся спирт, что подтверждалось спектрами ЯМР. Основными продуктами пиролиза поливинилборнеола (**P18**) являлись борнеол, камфора и толуол. Выход толуола в смеси снижался с повышением температуры пиролиза, а выходы борнеола и камфоры увеличивались. В оптимальных условиях пиролиза в основном образовывались спирт и кетон, причем основные сигналы спирта наблюдались в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , а сигналов толуола обнаружить не удалось. При пиролизе поливинилфенхола (**P19**), в отличие от других полимеров, особенно при низких температурах образовывалось большое количество ацетальдегида. При повышении температуры до 300 °C полимер в основном превращался в фенхон и исходный спирт, и выходы обоих продуктов значительно увеличивались с повышением температуры. Пиролиз поливинилцитронеллола (**P20**) приводил к меньшему количеству основных продуктов (только цитронеллол и цитронеллаль), при этом выход спирта с повышением температуры уменьшался, а выход альдегида увеличивался. Пиролиз поливинилияванола (**P21**) происходил в основном с образованием яванола, а выходы

соответствующего альдегида и других продуктов были значительно ниже. Пиролиз поливинилмиртанолола (**P22**) приводил к миртанолу, миртаналу и толуолу. При этом выход спирта, альдегида и толуола снижался с повышением температуры, а количество продуктов увеличивалось (многие продукты получались с выходом 5% и менее). При пиролизе в трубке в основном образовывался миртанол (53%). Интересно, что пиролиз поливинилрозафена (**P23**) приводил к розафену и соответствующему альдегиду при 300 °С. С повышением температуры пиролиза выход спирта снижался.

Таким образом, основными продуктами пиролиза полимеров были соответствующий спирт и альдегид/кетон в зависимости от того, первичный был спирт или вторичный (Таблица 1). Полученную жидкую фракцию без какой-либо очистки и обработки гидрировали на следующем этапе, поскольку со смесями работа затруднительна. Была выбрана система борнеол/камфора, т.к. ожидаемым продуктом гидрирования камфоры должен быть борнеол и изоборнеол в виде смеси в соотношении 1:4. Сравнивая соотношение борнеол/изоборнеол в смеси по спектрам ЯМР, было обнаружено, что боргидрид натрия селективно и количественно восстанавливает камфору до соответствующего спирта, не вступая с исходным борнеолом во взаимодействие. По данным ГХ-МС камфоры в реакционной смеси не было обнаружено. Таким образом, после разборки полимера в смеси остались только исходные спирты: борнеол и изоборнеол, т.е. было возможно проведение повторного винилирования. Оба спирта винилируются в одних и тех же условиях, что дает один и тот же виниловый эфир борнеола (**18**) при обработке карбидом кальция. Для проверки полной последовательности циклической сборки-разборки образец поливинилментола (**P17**) подвергали пиролизу, собирали жидкую реакционную смесь, восстанавливали ее боргидридом натрия, винилировали карбидом кальция и снова полимеризовали. Тот же полимер был выделен и охарактеризован с использованием стандартных методик ЯМР и ГПХ.

Таким образом, были получены химически разбираемые полимеры на основе природных спиртов с использованием карбида кальция в качестве винилирующего агента. Пиролиз полученных полимеров с последующим гидрированием приводил к исходному спирту, из которого вновь могли быть получены идентичные первоначальным полимеры.

2.1.5. Получение O-виниловых эфиров производных углеводов

Карбид кальция хорошо зарекомендовал себя в качестве альтернативного винилирующего агента для получения моновиниловых эфиров. Для расширения синтетических возможностей были провинилированы одна, две и четыре ОН-группы на примере углеводов [18]. Стадии оптимизации были проведены с D-(-)-фруктозой, четыре гидроксильных группы которой были предварительно защищены с использованием системы ацетон/серная кислота. В результате оптимизации удалось достичь приемлемого выхода целевого винилового эфира в 92%. Как и в случае простых виниловых эфиров, для реакции требовался двойной избыток карбида кальция, гидроксид калия, фторид калия и ДМСО. С использованием оптимизированных условий, был синтезирован ряд винилированных эфиров (Схема 9). Для винилирования углеводов, содержащих четное и нечетное число гидроксильных групп, применялись различные способы. Углеводы с нечетным количеством гидроксильных групп (D-(-)-фруктоза, D-(+)-галактоза, D-(+)-глюкоза и L-(-)-сорбоза) защищали изопропилиденовыми группами, оставляя одну группу –ОН для реакции с ацетиленом, в результате чего получались виниловые эфиры **24-28**. Углеводы с четным числом гидроксильных групп, L-(+)-арабинозу, D-(-)-ликсозу и D-(-)-рибозу, защищали изопропилиденом и метильной группой, чтобы оставить одну группу –ОН для реакции с ацетиленом, в результате чего были получены виниловые эфиры **29-31**. После реакции продукты выделяли экстракцией гексаном с препаративными выходами 81 – 92%.

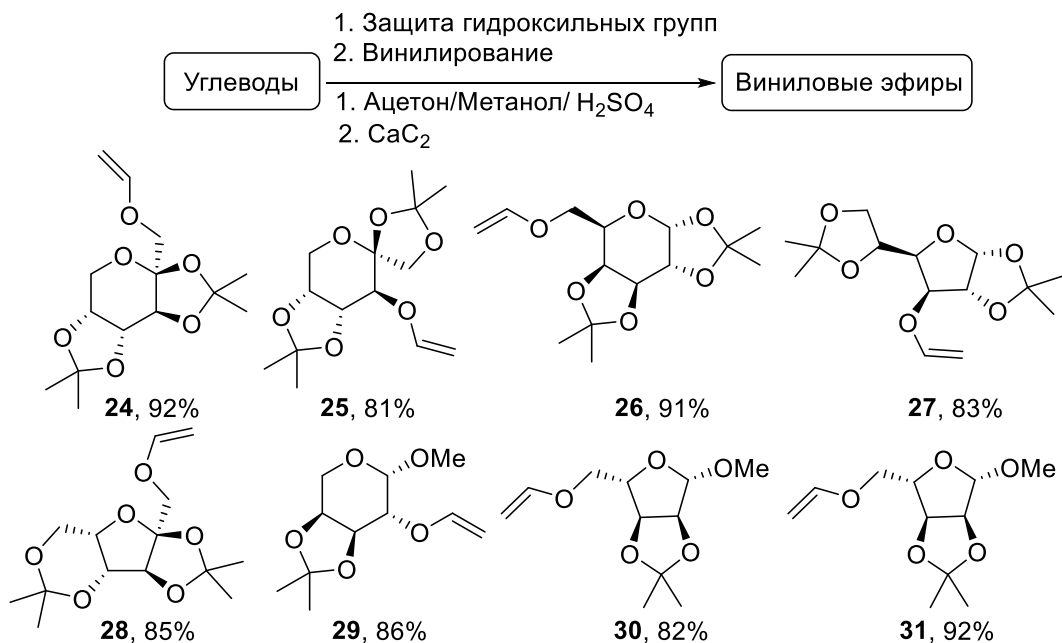


Схема 9. Модификация углеводов карбидом кальция

Для оценки возможности двойного винилирования разработанная методика была применена к 1,2-изопропилиден- α -L-ксилофуранозе. В этом углеводе две гидроксильные группы были защищены с получением моноацетонида **32**, а две гидроксильные группы были доступны для реакции (Схема 10). Реакция с карбидом кальция в присутствии KF/КОН привела дивиниловому эфиру **33** с хорошим выходом 75%.

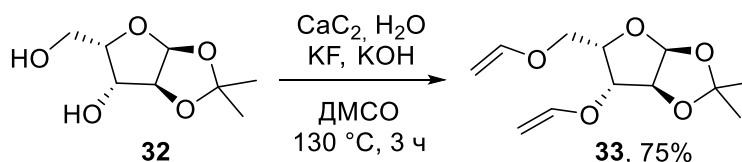


Схема 10. Модифицирование двух гидроксогрупп в углеводах карбидом кальция

Во всех исследованных случаях изопропилиденные защитные группы оказались полностью устойчивыми (130 °C, 3 ч). Для расширения границ предлагаемого подхода была использована также бензилиденная защита. Метил-4,6-О-бензилиден- α -D-глюкопиранозид (**34**) получали из метил- α -D-глюкопиранозид и использовали в качестве исходного реагента (Схема 11). В разработанной системе было успешно проведено двойное винилирование и выделен продукт **35** с выходом 74%. Интересно, что при экстракции гексаном в органической фазе растворялся только виниловый эфир. Присутствие хотя бы одной –ОН группы приводило к тому, что исходные углеводы оставались в фазе ДМСО/КОН. Это важное преимущество синтетической процедуры, позволившее независимо от количества гидроксильных групп, присутствующих в исходном углеводе, выделить только целевые виниловые эфиры с достаточной чистотой.

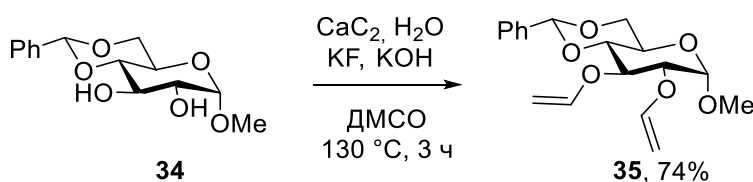


Схема 11. Винилирование метил-4,6-О-бензилиден- α -D-глюкопиранозид карбидом кальция

Возможность одновременного винилирования нескольких доступных групп существенно расширила бы синтетические возможности карбида кальция. Используя метил- α -D-глюкопиранозид (**36**), было проведено однореакторное тетравинилирование в присутствии KF, в результате которого тетравиниловый эфир **37** был выделен с выходом 75% (Схема 12). Несмотря на незначительные количества частично винилированных углеводов (моно, бис и трис(винилированные) соединения), целевой продукт был успешно выделен методом колоночной хроматографии. Стоит отметить,

что выход продукта снижался в присутствии гидроксида калия и увеличивался в присутствии KF.

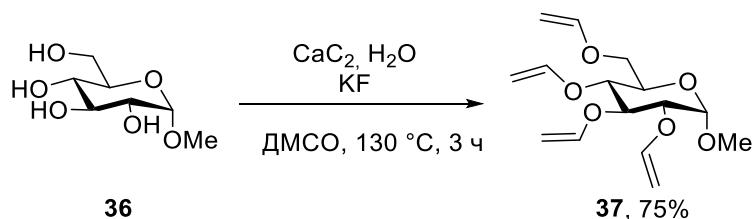


Схема 12. Тетравинилирование метил- α -D-глюкопиранозида карбидом кальция

Для демонстрации возможных областей применения получаемых виниловых эфиров была проведена полимеризация по радикальному и по катионному механизмам. В качестве мономера была выбрана 2,3:4,5-ди-O-изопропилиден- β -D-фруктопираноза (**24**) (Схема 13). Полученные полимеры **38** и **39** были выделены и охарактеризованы методами ЯМР и ГПХ.

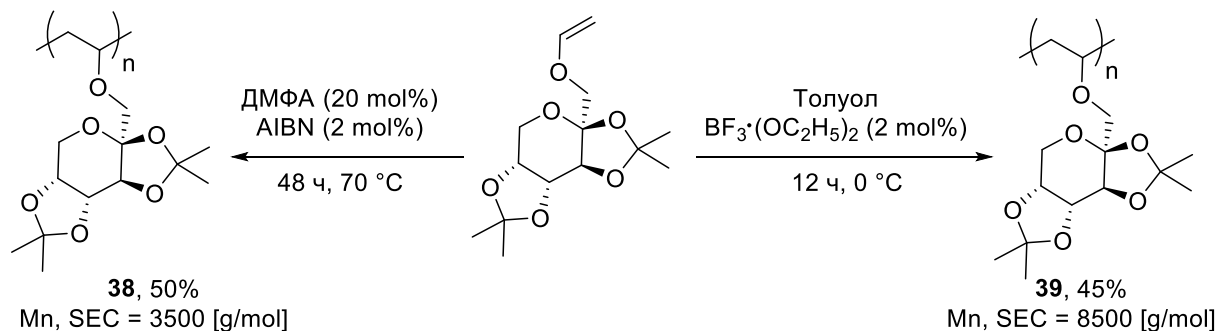


Схема 13. Полимеризация виниловых эфиров углеводов на примере мономера из фруктозы

Таким образом, карбид кальция был успешно использован для получения моно-, ди-, тетравиниловых эфиров углеводов, а также его использование оказалось целесообразным в сложных случаях, когда необходим недостаток ацетилена (селективное винилирование одной группы из нескольких).

2.1.6. Синтез N-винильных производных

Винилирование NH-группы является сложной задачей, т.к. многие вторичные амины неустойчивы в основной среде и склонны к окислению. Поэтому на первом этапе была проведена модификация уже сформированной в ходе предыдущих этапов системы для поиска оптимальных условий на примере карбазола. Далее по достижении приемлемого выхода винилкарбазола (**40**), в реакцию были вовлечены другие субстраты, в том числе, соединения иных классов (Схема 14) [19].

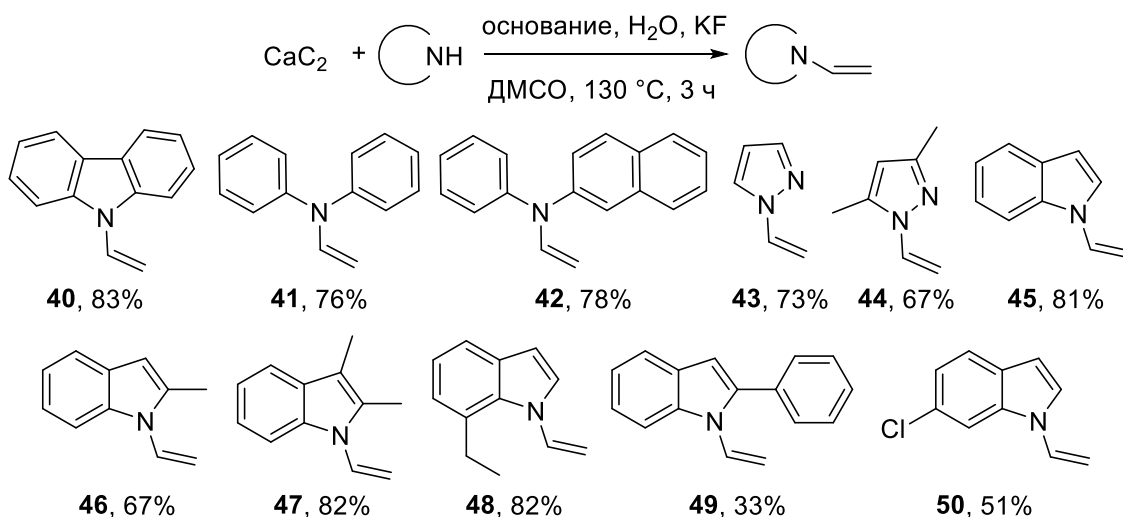


Схема 14. Получение *N*-винильных производных с использованием карбида кальция

Винилирование ариламинов проходило гладко с хорошими выходами. Виниловые производные ароматических вторичных аминов **41** и **42**, пиразолов **43**, **44** и индолов **45-50** были получены с хорошими выходами. Выход сильно зависел от характера заместителей в ароматических кольцах. Электронодонорные заместители благоприятно влияли на выход, а электроноакцепторные заместители, особенно во 2-м положении, существенно снижали выход. По всей видимости, этот эффект был обусловлен делокализацией отрицательного заряда по всей молекуле после отщепления протона с последующим снижением реакционной способности образующегося нуклеофила. После выделения винилинды оказались чувствительны к влаге и воздуху, особенно в кислой среде. Как правило, наблюдалось девинилирование до исходного индола с образованием уксусного альдегида.

Получение соответствующих полимеров из винильных производных было успешно показано на примере *N*-винил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазола (**51**) (Схема 15).

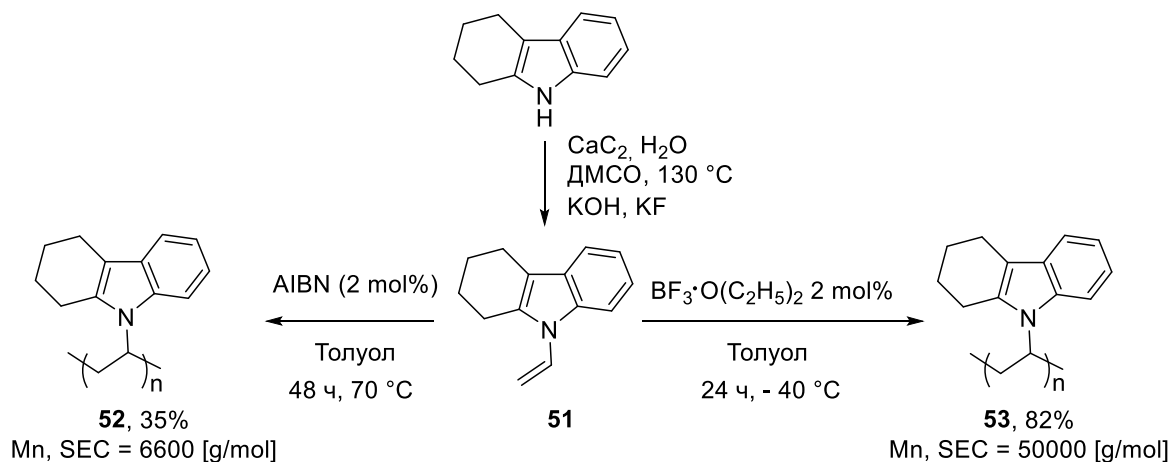


Схема 15. Полимеризация *N*-винил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазола

Олигомер **52**, полученный в результате свободнорадикальной реакции в присутствии AIBN был выделен с низким выходом и умеренной средней массой. Изменение типа полимеризации на катионную привело к полимеру **53** с хорошим выходом в 82%. Оба полимера были переосаждены метанолом и охарактеризованы с помощью ЯМР и ГПХ.

3,3'-Бикарбазол (**54**) был выбран в качестве модельного субстрата для дальнейших экспериментов по полимеризации в связи с перспективным потенциалом поливинилкарбазола в оптоэлектронике. Введение двух винильных групп в одну молекулу представляет собой сложную задачу, поскольку во время введения второй винильной функции легко может пойти спонтанная полимеризация с образованием кросс-сшитых полимеров. Тем не менее дивинильное производное 3,3'-бикарбазола **55** было выделено с выходом 32% по разработанной методике с карбидом кальция (Схема 16). Наличие двух винильных групп в мономере было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Полимеризация бис(винил)производного в присутствии радикального инициатора (AIBN) привела к нерастворимому кросс-сшитому полимеру с хорошим выходом (85%).

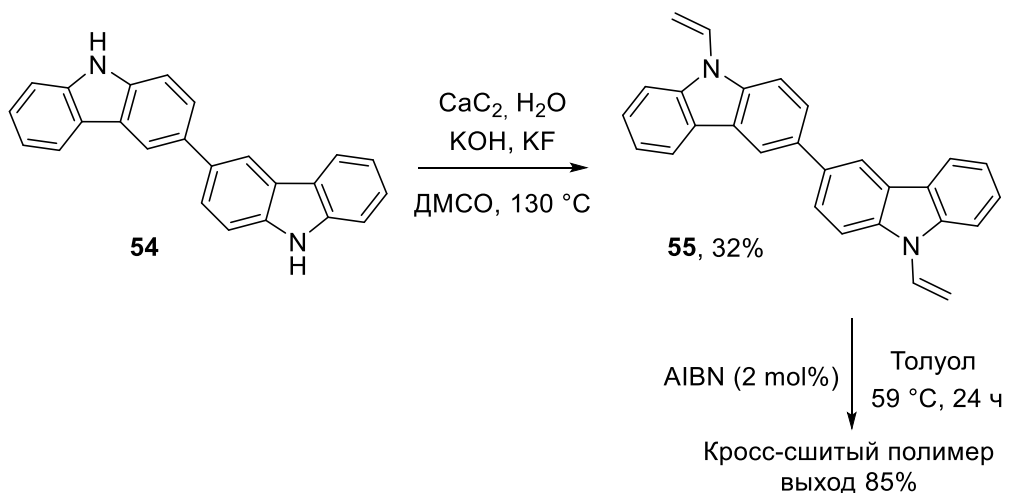


Схема 16. Винилирование 3,3'-бикарбазола карбидом кальция с дальнейшей полимеризацией дивинильного продукта

Разработанная методика винилирования была успешно использована для постмодификации действующей субстанции лекарственного препарата - Оланзапина (зипрекса), который представляет собой тиенобензодиазепин **56**, используемый для лечения шизофрении и биполярного расстройства (Схема 17).

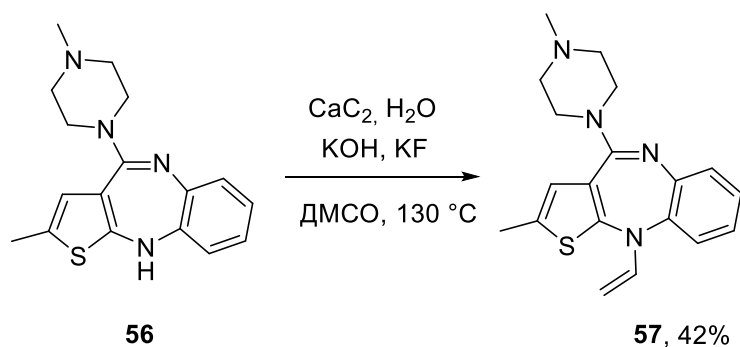


Схема 17. Карбид кальция в пост-модификации действующей субстанции Оланзапина

Полученное в результате *N*-винильное производное **57** было выделено с приемлемым выходом в 42%, охарактеризовано необходимыми методами анализа, в том числе РСА.

2.1.7. Синтез бис(фосфиноксидо)этанов

Успешная разработка стратегии по присоединению *O,S,N*-нуклеофилов к генерируемому из карбида кальция ацетилену обусловила переход к *P*-нуклеофилам, однако, как выяснилось на практике, реакция с фосфиноксидами **58** не останавливалась на винильном производном, а проходила далее с образованием бис(фосфиноксидо)этанов [20]. Оптимизация процесса на примере дифенилфосфиноксида привела к схожим условиям винилирования, как и для спиртов. Далее, круг субстратов был расширен (Схема 18).

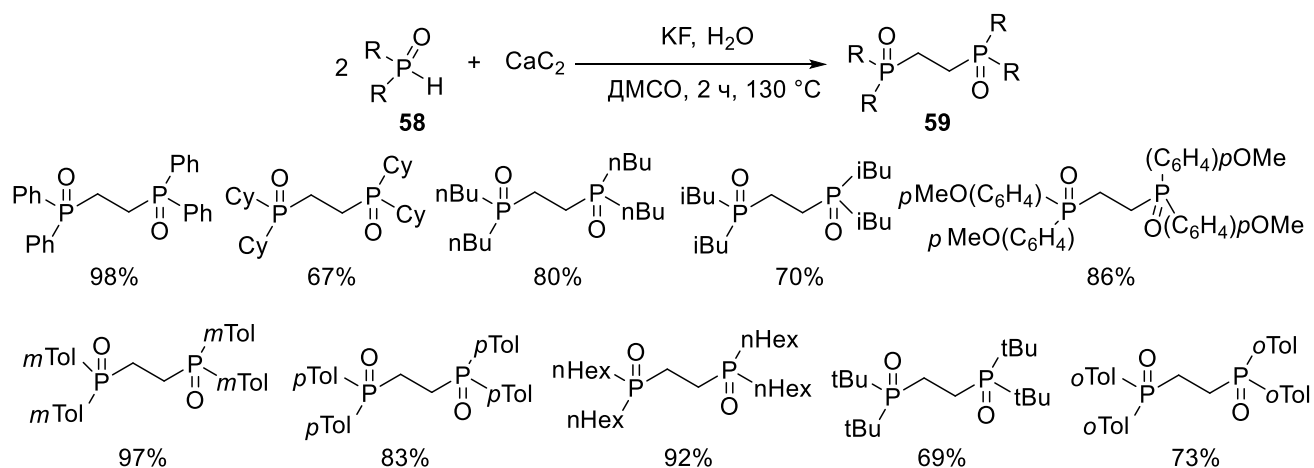


Схема 18. Использование карбида кальция в получении бис(фосфиноксидо)этанов

В результате оптимизированной процедуры были получены соответствующие бис(фосфиноксидо)этаны с различными заместителями **59**. Далее полученные биспроизводные **59** были восстановлены до соответствующих фосфинов **60** (активно используемых лигандов) по отработанной стандартной процедуре с HSiCl_3 (Схема 19).

Процесс восстановления проходил гладко, а выходы продуктов полностью соответствовали таковым, описанным в литературе.

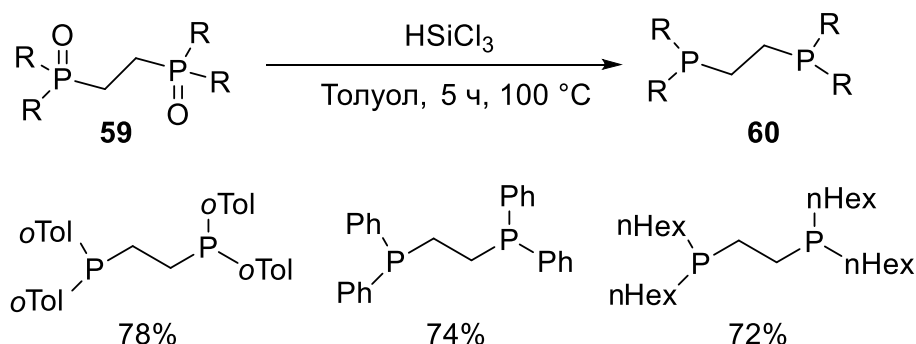


Схема 19. Восстановление фосфиноксидов до фосфинов

2.1.8. Получение ^{13}C и D меченых соединений

Изотопно меченые соединения всегда были востребованными и ценными компонентами в органическом синтезе для решения специфических задач. Вариантов исходных соединений для введения метки довольно немного, и разработка подходов для введения меток с использованием новых агентов – актуальная задача. Для введения метки ^{13}C в состав органических соединений предварительно был синтезирован ^{13}C -меченый карбид кальция путем сплавления металлического кальция с ^{13}C меченым углеродом (Схема 20) [21].

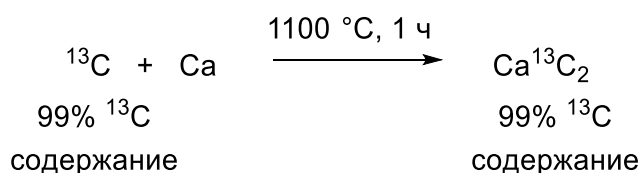


Схема 20. Получение ^{13}C меченого карбида кальция

Синтез 10 г конечного продукта протекал в кварцевой трубке, помещенной в муфельную печь при 1100 °С за один час. После завершения реакции карбид кальция был получен в виде сыпучего порошка, который выгружали в атмосфере аргона в герметично завинчивающуюся виалу и использовали для идентификации и в синтетических приложениях. Исследование синтезированного меченого карбида кальция было проведено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и выявило его значительное морфологическое отличие от имеющегося в продаже карбида кальция. Поверхность синтезированного образца была сильно развита, с многочисленными складками; площадь поверхности оказалась намного больше, чем у коммерчески доступного реагента. Из-за этой особенности синтезированный карбид кальция был гораздо более реакционноспособным в реакции с водой. Разрезание

образца карбида кальция ионным пучком (FIB-SEM) выявило сложность его внутренней структуры. Разрез включал многочисленные полости различной формы и каналы. Губчатая внутренняя текстура полученных карбидных образцов также может ускорить протекание реакций за счет увеличения площади контакта между реагентами. Благодаря такой микроструктуре приготовленный Ca^{13}C_2 является очень реакционноспособным и количественно высвобождает меченный $^{13}\text{C}_2$ ацетилен. Вначале была исследована возможность использования Ca^{13}C_2 для получения $^{13}\text{C}_2$ -ацетилена в реакциях винилирования с получением меченных $^{13}\text{C}_2$ O,S-винильных производных. Винилирование меченым Ca^{13}C_2 по методике с обычным карбидом кальция прошло хорошо, и в результате были получены винилсульфиды и виниловые эфиры с выходами до 99% с содержанием ^{13}C в винильной группе до 99% (Схема 21).

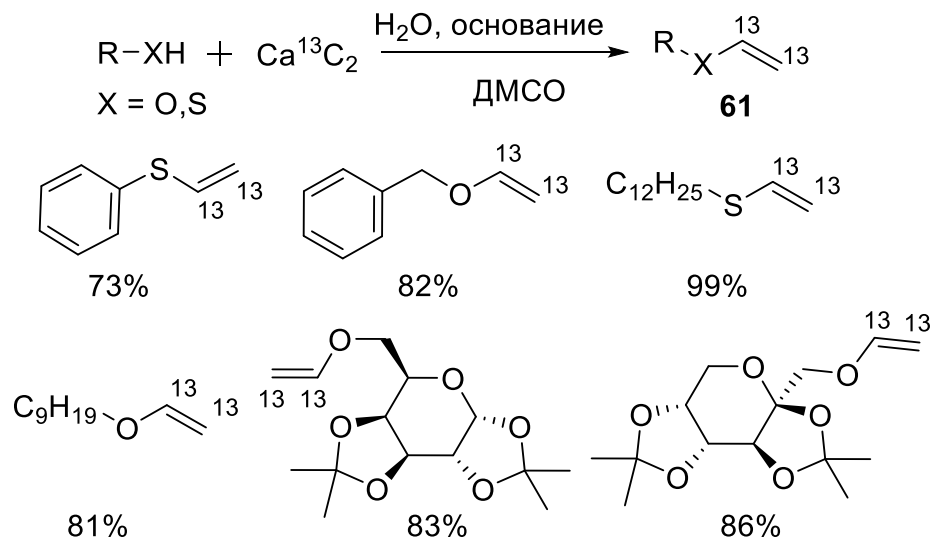


Схема 21. Введение ^{13}C -фрагмента в O,S-виниловые эфиры с помощью карбида кальция

Дифенилфосфиноксид (**62**) реагировал с меченым карбидом кальция аналогично (Схема 22), что полностью соответствовало описанным ранее синтезам с участием немеченных соединений. В результате был получен соответствующий бис(фосфиноксидо)этан **63** с выходом 96%.

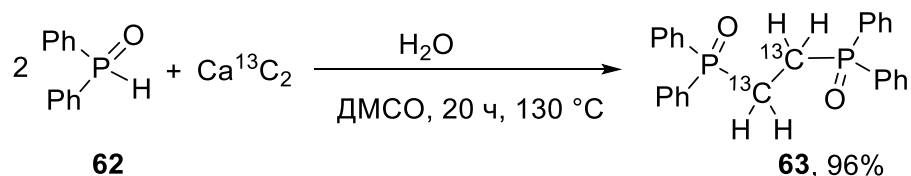


Схема 22. Введение ^{13}C -фрагмента в состав фосфорсодержащих соединений

Полимеризация полученных $^{13}\text{C}_2$ -винилпроизводных привела к меченым полимерным продуктам, аналогичным по строению и характеристикам полученным

ранее немеченым (Схема 23). Так был получен ^{13}C -меченый полимер **64** на основе бензилвинилового эфира с выходом 55%. Дополнительно был получен немеченый полимер для сравнения. Полимеры были охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии и ГПХ. С поправкой на ^{13}C , молекулярные массы ^{13}C -меченых и немеченых полимеров были близки: 14000 г/моль и 12600 г/моль соответственно. Таким образом, ^{13}C -меченые полимеры могут быть легко получены при использовании стандартных условий реакции, что открывает путь к меченым полимерным материалам.

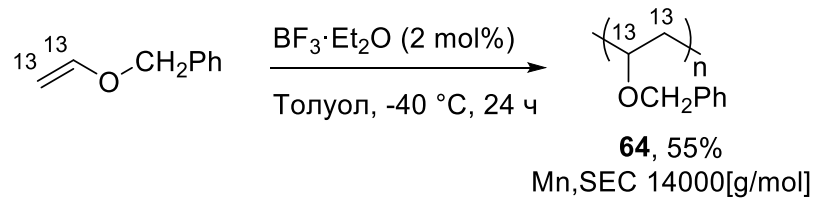


Схема 23. Катионная полимеризация $^{13}\text{C}_2$ -бензилвинилового эфира

Меченые полимеры могут найти свое применение в различных областях, например, при определении пространственного строения макромолекул, при определении продуктов деструкции материалов на основе полимеров, при исследовании механизмов полимеризации.

Еще одной меткой, которую можно вводить в состав многих органических соединений по реакции с карбидом кальция, является дейтериевая метка [22, 23, 24]. Заменяв H_2O на D_2O в ходе гидролиза, можно получить ацетилен- d_2 , который, как оказалось, по свойствам идентичен немеченому, хотя и является менее реакционноспособным. Несмотря на кажущуюся простоту замены обычной воды на тяжелую в ходе гидролиза, реакция введения дейтерия оказалась весьма сложной вследствие многочисленных возможных обменных процессов. Поэтому в ходе работы потребовалась существенная оптимизация процесса, которая проводилась на примере простых субстратов *O,S,N*-винильных производных. После отработки процедур был проведен синтез меченых фосфиноксидов **65** (Схема 24, звездочками отмечены позиции, которые могут быть дейтерированы при определенных условиях) с дальнейшим их использованием для синтеза меченых фосфиновых лигандов.

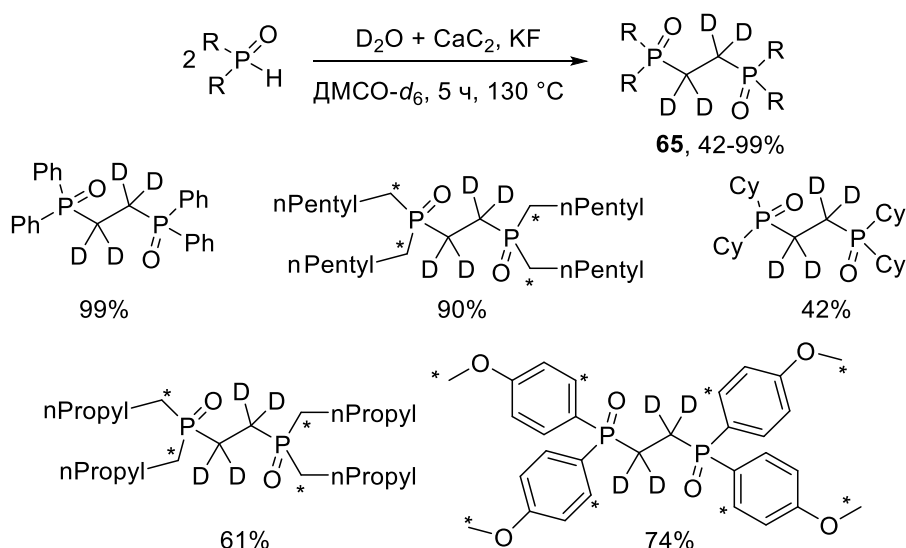


Схема 24. Получение дейтерированных бис(фосфиноксидо)этанов

Для получения меченых лигандов- d_4 было выбрано несколько различных фосфиноксидов. Обычно реакции с ацетиленом- d_2 протекают дольше, поэтому реакцию проводили в течение 5 часов. Продукты d_4 , как и в случае получения недеитерированного соединения, получались с хорошими выходами. Алифатические субстраты с длинной цепью также хорошо реагировали с ацетиленом- d_2 с образованием желаемых продуктов с выходом 90%. Алифатические субстраты с короткой цепью хуже образовывали дейтерированный продукт. Интересно, что при использовании в качестве растворителя ДМСО- d_6 лабильные протоны в молекулах продуктов также замещались дейтерием. Причем в некоторых случаях такие протоны замещались количественно, то есть фактически продукт содержал 12 или даже 16 атомов дейтерия. Увеличение температуры способствовало внедрению дейтерия, а уменьшение, наоборот, затрудняло обмен. Аналогичное влияние оказывала доля дейтерированного ДМСО в системе: чем больше ДМСО- d_6 , тем больше протонов замещалось на дейтроны. Уменьшение количества дейтерированного ДМСО в целях экономии возможно путем разбавления диоксаном (до 90% диоксана в смеси позволяло проводить реакцию с теми же выходами). Диоксан в системе остается в неизменном виде и не участвует в протиево-дейтериевом обмене. Оптимизация процесса привела к продуктам с выходами до 93% и соотношением D:H = 94:6.

Полученные дейтерированные бис(фосфиноксидо)этаны далее были восстановлены по стандартной процедуре. Как оказалось, в условиях реакции продукты оказались стабильными, а атомы дейтерия полностью сохранялись. Так была получена

серия дейтерированных фосфинов **66** (Схема 25, звездочками отмечены позиции, которые могут быть дейтерированы при определенных условиях).

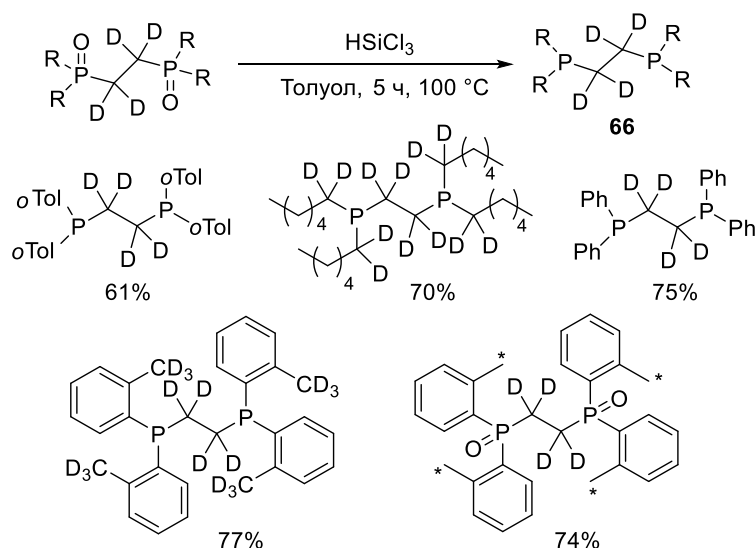


Схема 25. Восстановление D-меченых бис(фосфонокси)этанов

Как и ожидалось, меченые фосфины могут выступать в роли лигандов. Для демонстрации возможностей полученных бисфосфинов были получены комплексы никеля и палладия **67**. В качестве лигандов были выбраны DPPE, DPPE- d_4 , а также некоторые другие лиганды с различным содержанием дейтерия (d_4 и d_{16}) (Схема 26).

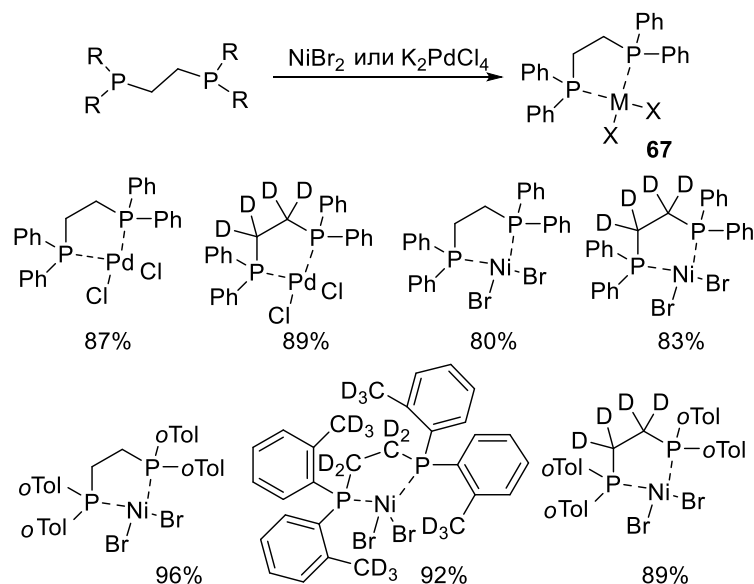


Схема 26. Получение никелевых и палладиевых комплексов с D-мечеными фосфиновыми лигандами

Во всех случаях меченые лиганды образовывали такие же комплексы, как и немеченые (в тех же условиях и с близкими выходами). Для большинства полученных меченых комплексов структуры были подтверждены методом РСА, и как оказалось, меченые комплексы были изоструктурны немеченым.

2.1.9. Получение [$^{13}\text{C}+\text{D}$] дважды меченых соединений

Меченные дейтерием соединения играют важную роль в установлении механизмов реакций, расшифровке структур соединений, детектировании метаболитов лекарственных препаратов и др. Однако введение дейтерия в молекулу существенно усложняет ЯМР-спектры. Так, замещение протонов дейтронами приводит к исчезновению сигналов замещенных протонов на спектрах ПМР. Спектры на ядрах дейтерия довольно малоинформативны, а в спектрах на ядрах ^{13}C сигналы связанных с дейтронами атомов ^{13}C существенно уширяются вплоть до неразличимости с базовой линией. Конечно, можно значительно увеличить концентрацию вещества, но и этого оказывается недостаточно, т.к. дейтрон, будучи магнитно активным ядром, вызывает расщепление сигналов связанных ^{13}C , что, в свою очередь, ведет к снижению порога обнаружения и усложнению общей картины.

Для решения проблемы точного анализа структур D-меченых соединений в настоящей работе был предложен подход, основанный на одновременном введении сразу двух меток ^{13}C и D за один шаг [25]. Для этого меченный ^{13}C карбид кальция гидролизовался тяжелой водой D_2O . В результате реакции высвобождался дважды меченый ацетилен $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$, который сразу вступал в реакции винилирования (Схема 27, А) и азид-алкинового циклоприсоединения (Схема 27, Б).

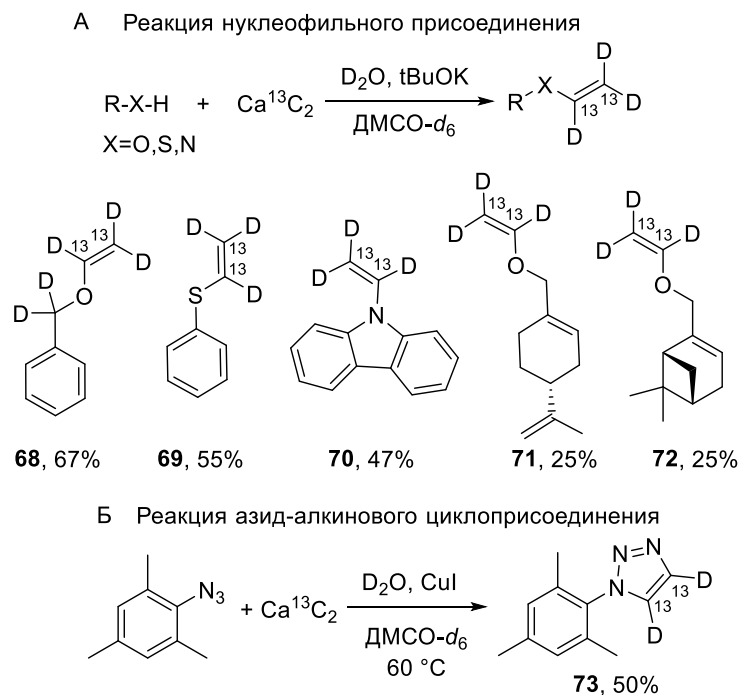


Схема 27. Одновременное введение двух ^{13}C и D меток в ходе реакции нуклеофильного присоединения (А) и азид-алкинового циклоприсоединения (Б)

В результате были выделены дважды меченые *O*-виниловые эфиры **68**, **71**, **72**; фенилвинил сульфид (**69**); *N*-винил карбазол (**70**); а также 2,4,6-триметилфенил-триазол (**73**) с умеренными и хорошими выходами. Небольшое снижение выходов, в сравнении с немечеными продуктами в аналогичных превращениях, связано с тем, что меченый карбид кальция добавлялся лишь в небольшом избытке (с целью полного вовлечения дорогостоящего меченого субстрата), в то время как с немеченым реагентом применялся четырехкратный избыток. Полученные дважды меченые соединения оказались стабильными, пригодными для разделения и очистки стандартным методом колоночной хроматографии и дальнейших превращений. Для сравнения спектральных данных также были синтезированы немеченые соединения и *D*-меченые соединения аналогичного строения.

Основной интерес представляли спектры ЯМР полученных продуктов. Как и ожидалось, в спектре ^{13}C -ЯМР *D*-меченого фенилвинилсульфида наблюдалось отсутствие сигналов атомов углерода винильной группы (Рисунок 2, А). В спектре ^{13}C -ЯМР дважды меченого фенилвинилсульфида наблюдалось значительное увеличение интенсивности сигналов винильных атомов углерода, а также их характеристическое расщепление в соответствующие мультиплеты (Рисунок 2, В).

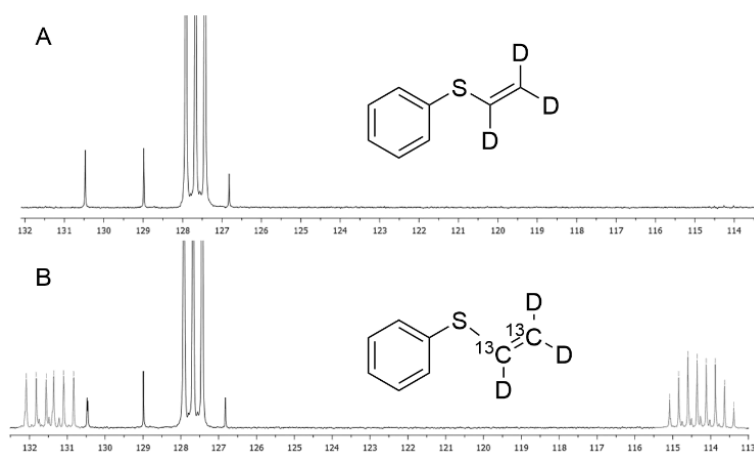


Рисунок 2. Спектры ^{13}C -ЯМР *D*-меченого фенилвинилсульфида (А) и дважды меченого [$^{13}\text{C}_2+\text{D}_3$] фенилвинилсульфида (В)

Стоит отметить, что все спектры регистрировались в одинаковых условиях в течение 15 минут при содержании субстратов по 13 мг в образце. Таким образом, одновременное введение двух меток позволило значительно понизить предел обнаружения ключевых сигналов в спектрах ЯМР (а следовательно, и концентрационный предел), а также однозначно интерпретировать структуру

полученных соединений, что может оказаться востребованным подходом при расшифровке сложных структур или механизмов химических реакций.

2.1.10. Получение уксусного альдегида

Винильная группа может выступать в роли защитной функции [26], т.к. является стабильной в основных средах и крайне нестабильной в кислых. Гидроксильные группы могут быть защищены, далее с полученными производными могут быть проведены определенные превращения, и затем винильная группа может быть легко удалена в слабокислой среде с выделением побочного продукта – ацетальдегида [9]. Эту удобную последовательность можно использовать при циклическом получении уксусного альдегида. Реакция карбида кальция со изобутиловым спиртом (**74**), водой, KOH и KF приводила к образованию винилового эфира **75**. После промывки слабоосновным раствором смесь гидролизовали водой в присутствии серной кислоты. Образовавшийся ацетальдегид (**76**) отгоняли из смеси и собирали при охлаждении. Оставшуюся часть делили: нерастворившиеся соединения (гидроксид кальция и нерастворимые соли) регенерировали из осадка для использования в качестве исходной смеси для синтеза карбида кальция, а растворимую часть (раствор KOH) использовали на стадии повторного винилирования. После оптимизации обоих процессов выход изобутилвинилового эфира (ИБВЭ, **75**) удалось довести до 75% (Схема 28, А), а выход ацетальдегида на второй стадии до количественного (Схема 28, Б).

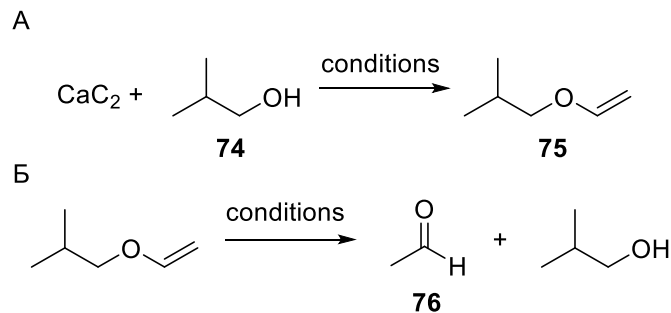


Схема 28. Двухстадийное получение уксусного альдегида: А) получение изобутилвинилового эфира; Б) гидролиз изобутилвинилового эфира

Для оценки возможности практической реализации реакцию проводили в реакторе периодического действия, добавляя свежие порции **75** при постоянном контроле выхода альдегида и конверсии ИБВЭ (Рисунок 3). Каждый раз, когда добавлялась новая порция ИБВЭ в реакцию смесь, ацетальдегид непрерывно выделялся во время первой и второй подачи (Рисунок 3). Затем реакцию последовательно переключали на прерывистый режим, отражающий чередование загрузки с нагревом реакционной смеси до 100 °С. В то же время концентрация ацетальдегида в реакционной смеси медленно

снижалась в процессе девинилирования (из-за хорошей растворимости альдегида в смеси) и падала до следов при нагревании смеси до 100 °C (Рисунок 3, подача 4, кружок). Ацетальдегид улавливали при охлаждении и собирали с общим выходом 74%. При непрерывной подаче эфира **75** образование ацетальдегида также было непрерывным. После девинилирования органический слой состоял преимущественно из исходного спирта, который может быть перенаправлен обратно на стадию винилирования, тогда как неорганический слой состоял преимущественно из H₂SO₄ и воды; его можно разбавить до требуемой концентрации и повторно использовать на стадии гидролиза.

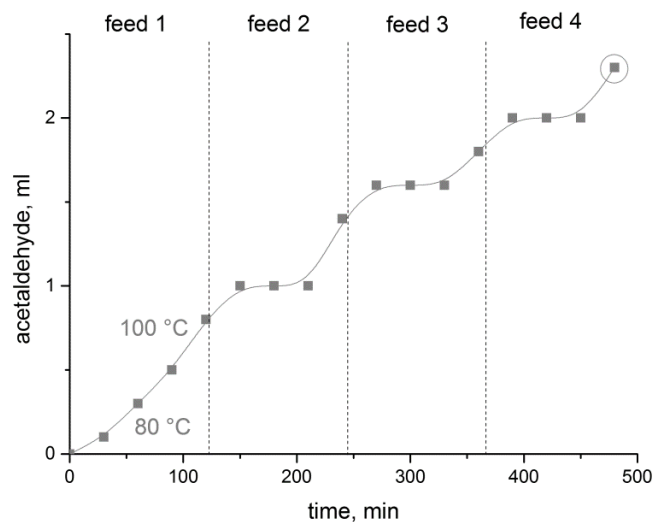


Рисунок 3. Непрерывное получение ацетальдегида из изобутилового спирта

Следует отметить, что никаких побочных продуктов не наблюдалось. Умеренный выход был обусловлен потерями при выделении, связанными с небольшими количествами модельных реакционных смесей (о чем свидетельствует улучшенный выход в эксперименте на большие загрузки).

Гидролиз ИБВЭ оксидом дейтерия вместо H₂O приводил к образованию D-меченых соединений. Поскольку исходная смесь состояла из винилового эфира и следовых количеств кислоты, конечные дейтерированные продукты были выделены с высокой изотопной чистотой и с теми же выходами, что и протонированные продукты. Этот подход также можно рассматривать в качестве перспективного способа получения дейтерированного уксусного альдегида.

Стоит отметить, что стадии винилирования и девинилирования протекали в отсутствие растворителей и не давали побочных продуктов. Смесь эфира и спирта не требовала разделения. По окончании винилирования смесь была пригодна для проведения девинилирования без дополнительной обработки, кроме фильтрации и промывки водой.

Большие загрузки значительно облегчили процедуру выделения и увеличили общий выход. Так, в лабораторных условиях удалось получить 43 г ацетальдегида из 100 г ИБВЭ, что соответствовало выходу в 97% при чистоте продукта в 99%.

2.1.11. Электрохимически-промотируемое получение триазолов

Медь-катализируемое [3+2]-циклоприсоединение алкинов к азидам («клик»-реакция) – хорошо отработанный метод, в том числе, с применением карбида кальция. Как правило, в качестве катализатора используют соли меди, которые непосредственно добавляются в раствор с реагентами. В настоящей работе был предложен принципиально новый подход, основанный на электропромотируемом растворении медного электрода в ионных жидкостях [27]. Под действием электрического тока медный электрод растворялся в ионной жидкости с предварительно добавленными органическими реагентами, поставляя каталитически активные частицы в раствор и запуская реакцию. Оптимизация процесса была проведена на фенилацетилене и ряде других алкинов. После оптимизации в качестве источника ацетиленовой функции был протестирован карбид кальция. В такой сложной многофазной системе карбид кальция легко вступал во взаимодействие, в результате которого были получены триазолы **77** и **78** с превосходными выходами (Схема 29).

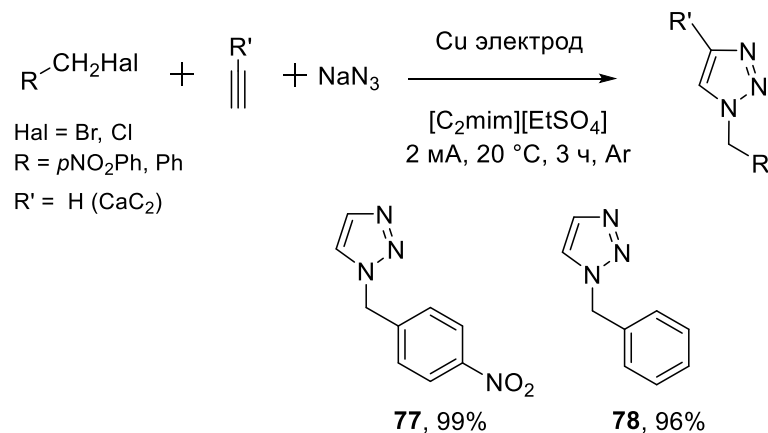


Схема 29. Электрохимически-промотируемое получение триазолов из карбида кальция

Скорость образования катализатора и количество катализатора в системе можно легко регулировать, изменяя ток или напряжение. Кроме того, использование электродного материала в качестве предшественника катализатора напрямую позволяет пропустить несколько стадий приготовления катализатора, что ценно, когда получение катализатора является сложной или дорогостоящей процедурой. Важным преимуществом также оказалась легкая регенерация катализатора и ионной жидкости посредством смены полярности на электродах.

2.2. Получение катализаторов из карбида кальция

Используя разложение карбида кальция в присутствии солей металлов, были получены катализаторы в виде наночастиц металлов/сплавов металлов на углероде (NPs@C) [28]. Первоначально инкапсулированные в высокочистом пористом углероде, NPs были частично встроены в углеродную подложку с равномерным однородным распределением, что привело к сложным иерархическим структурам. Механизм формирования катализаторов включал разложение карбида кальция в присутствии солей металлов под действием газообразного хлора при нагревании, в результате чего образовывался неустойчивый дихлорацетилен, который сразу же разлагался на хлор и высокочистый углерод. Несмотря на окислительную атмосферу, углерод выступал в роли восстановителя, в результате чего формировались наночастицы металлов, погруженные и инкапсулированные в углеродную матрицу. В качестве металлов были протестированы Pd, Pt, Au, Ag, Co, Fe, Ni, Cu. При восстановлении из соли наночастицы металлов активировались и могли перемещаться по поверхности углеродной фазы в пределах определенной области. Путь миграции NPs существенно зависел от температуры синтеза. При низких температурах пространственные смещения металлических частиц относительно их начального положения были непродолжительны, и, как следствие, можно было наблюдать упорядоченное распределение частиц по граням и плоскостям. Однако с повышением температуры миграция частиц происходила дальше, и частицы могли агрегировать друг с другом, сливаться и уменьшать общую площадь поверхности металла при том же объеме.

Образовавшиеся NPs Pd хорошо кристаллизовались. Изображения ПЭМ-ВР демонстрируют дифракцию электронов на атомных плоскостях кристаллической решетки палладия в частицах. Изображения использовались для измерения межплоскостного расстояния в частицах (Рисунок 4).

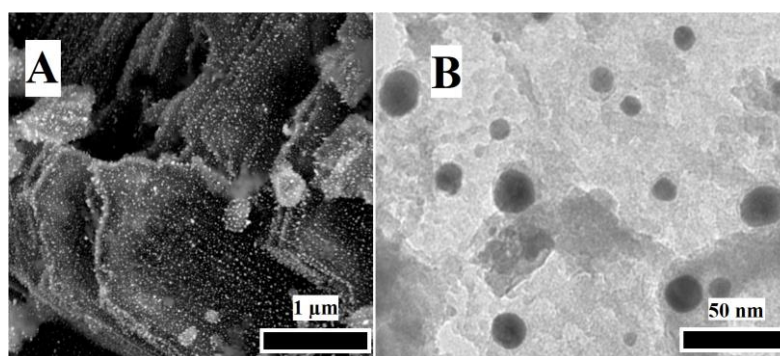


Рисунок 4. СЭМ (А) и ПЭМ (В) изображения наночастиц палладия на углероде из карбида кальция (наночастицы палладия: белые точки, левая фотография; черные точки, правая фотография)

Полученные NPs палладия были инкапсулированы в углерод (Рисунок 4, В). Структура ядро-оболочка была хорошо видна на изображениях СЭМ и ПЭМ. Углеродный слой, окружающий металл, имел толщину около 2 нм. Оболочка имела дефекты и поры. Углеродные сферы надежно предохраняли металлические частицы от слипания и агломерации при каталитических превращениях. Рост NPs за счет оствальдовского созревания также предотвращался, поскольку катализируемая реакция полностью происходила внутри инкапсулирующих сфер. Реагенты поступали через поры и трещины и достигали поверхности металла с последующим химическим превращением. После реакции продукты покидали внутреннюю часть катализатора через те же поры. Полученные наночастицы Pd@CDC (CDC – carbide derived carbon) были частично погружены в объем углеродной матрицы, а не просто лежали на поверхности. Это предотвращало их отрыв от поверхности, обеспечивая стабильность и долговечность полученного катализатора.

Необходимо было выяснить, образуются ли сплавы при смешении двух разных солей, и в качестве модели была выбрана система Pd-M, где M-другой металл. Две соли (соль Pd и другого металла) смешивали вместе с карбидом кальция в различных молярных соотношениях. Сначала готовили смесь Au:Pd 9:1 (содержание Pd 10 атомных %). По данным EDX полученные частицы имели содержание Pd 10 ± 2 атомных %. Таким образом, были успешно синтезированы биметаллические сплавы палладия с другими переходными металлами. Картирование EDX использовалось для определения элементного состава отдельных NPs (Рисунок 5). Степень однородности распределения металлов по разным частицам определялась не только температурой, но и по большей части степенью гомогенизации исходной смеси. NPs сплавы имели сферическую симметрию. Они были довольно равномерно распределены по выборке.

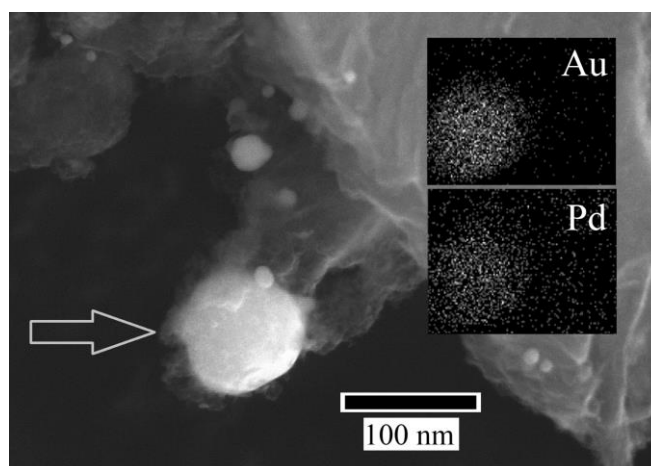


Рисунок 5. EDX-карта наночастицы сплава на углероде из карбида кальция

Природа Au, Ag и Pd в катализаторах Au/Pd@CDC, Ag/Pd@CDC, Au@CDC, Ag@CDC и Pd@CDC была изучена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В случае образца Au/Pd@CDC в спектре Au 4f были получены два пика при энергиях связи 85,1 эВ и 88,8 эВ. Эти значения энергии связи представляют собой характерные пики металлических Au⁰ 4f_{7/2} и Au⁰ 4f_{5/2}. XPS-спектр Pd 3d для катализатора Au/Pd@CDC показал два интенсивных пика энергии связи при 337,7 эВ и 342,8 эВ, соответствующих палладию 3d_{5/2} и 3d_{3/2} соответственно. В спектре Au 4f Au@CDC два пика энергии связи с максимумами при 84,3 эВ и 87,9 эВ соответствовали металлическому золоту 4f_{7/2} и 4f_{5/2}. Для образца Pd@CDC пики энергии связи при 337,2 эВ и 342,4 эВ были приписаны Pd 3d_{5/2} и Pd 3d_{3/2}. Также наблюдался положительный сдвиг (+0,8 эВ) энергии связи Au⁰ 4f_{7/2} с центром при 85,1 эВ для биметаллического катализатора Au/Pd@CDC по сравнению с монометаллическим катализатором Au@CDC (84,3 эВ). Такой же положительный сдвиг (+0,9 эВ) наблюдался в случае Au⁰ 4f_{5/2}, что свидетельствует об изменении энергии связи с 87,3 эВ для Au@CDC до 88,8 эВ для Au/Pd@CDC. Кроме того, наблюдался положительный сдвиг (+0,5 эВ) энергии связи Pd⁰ 3d_{5/2} катализатора Au/Pd@CDC с центром при 337,7 эВ по сравнению с катализатором Pd@CDC (337,2 эВ). Аналогичный положительный сдвиг наблюдался для Pd⁰ 3d_{3/2} (+0,4 эВ) при исследовании биметаллического образца. Значительные сдвиги энергий связи Pd⁰ 3d_{5/2} и Au⁰ 4f_{7/2} между биметаллическими и монометаллическими катализаторами позволили предположить существование взаимодействия между Au и Pd с последующим увеличением энергии указанных валентных уровней, подтверждая тем самым образование Au/Pd-сплава. Аналогичные аналитические исследования были проведены для других сплавных частиц, результатом чего было подтверждение истинной сплавной природы полученных объектов.

Поскольку палладий катализировал дальнейшие реакции, для сплавов на основе палладия был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Для образца Au/Pd@CDC были обнаружены следующие фазы: золото (мет.), палладий (мет.), аморфный углерод и графит. В образце Ag/Pd@CDC были обнаружены следующие фазы: серебро (мет.), графит, сплав палладия с серебром и хлорид серебра. В образце, содержащем серебро, аморфный углерод не был обнаружен. Таким образом, серебро в сочетании с палладием катализирует графитизацию углерода лучше, чем золото. Золото, как менее активный металл, не подвергалось таким воздействиям и не образовывало побочных продуктов (карбидов, оксидов, хлоридов и др.) во всем исследованном диапазоне температур синтеза. В случае сплава палладий-серебро была достоверно обнаружена фаза PdAg,

что однозначно указывало на химическое взаимодействие этих двух металлов и перенос заряда между ними на микроуровне. Интересно, что весь палладий в образце был представлен исключительно в виде соединения с серебром, чего вообще не наблюдалось в данных РФА для сплава палладий-золото. Однако, по данным РФЭС, оба сплава этих металлов с палладием являлись истинными, и в каждом случае наблюдались значительные сдвиги энергии связи или переноса заряда.

Для оценки степени личинга палладия после реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры реакционную смесь фильтровали, а фильтрат концентрировали упариванием. Кроме того, полученное масло, содержащее исходные вещества и продукты реакции – бифенилы, подвергалось термокислотной минерализации. Далее раствор анализировали на эмиссионном спектрометре (ICP). По данным ICP концентрация палладия в растворе реакционной смеси после использования Pd@CDC составила $0,60 \pm 0,12$ мкг/л или $5,7 \pm 1,4 \times 10^{-9}$ М. Таким образом, при проведении реакции в пробирке на 4 мл в раствор выходило только $2,3 \pm 0,5 \times 10^{-11}$ моль Pd. Такое малое значение обусловлено надежной инкапсуляцией палладия и прочной иммобилизацией его на углеродной матрице.

Чтобы проанализировать происхождение каталитической активности, было важно определить, покрыты ли NPs Pd пористым углеродом или просто нанесены на слой носителя. Методами СЭМ и ПЭМ определить пористость не удалось из-за малого размера пор и недостаточной контрастности микроскопических изображений. Адсорбцию N₂ при 77 К использовали для исследования пористой структуры. Все полученные изотермы адсорбции/десорбции N₂ характеризовались резким поглощением при низком относительном давлении, что соответствует изотермам четвертого типа. Наблюдаемая для каждого образца петля гистерезиса H3 типа характерна для пластинчатых агрегатов частиц. Кажущаяся удельная поверхность Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) образцов Pd@CDC, Ag/Pd@CDC и безметаллического углеродного носителя составила 441, 191 и 1197 м²/г соответственно. Общий объем пор, доступный для адсорбции газа, определяли методом Барретта-Джойнера-Халенды (BJH). Для тех же образцов она составила 0,586, 0,413 и 0,636 см³/г соответственно.

Большие удельные поверхности и объемы пор однозначно указывают на наличие микропор в образцах. Поскольку материал покрытия M NPs формируется в тех же условиях и в то же время, что и материал подложки, и близок к последнему по составу,

можно предположить, что покрытие из NPs имеет большое количество микропор. Наличие микропор необходимо для обеспечения доступа реагентов к инкапсулированным NPs в процессе катализа.

Для оценки дисперсности Pd в Pd@CDC (650 °C) использовали импульсную хемосорбцию CO. Количество адсорбированного CO рассчитывали, как разницу между общим количеством введенного CO и количеством, измеренным на выходе из образца. Дисперсность металла рассчитывали, принимая соотношение CO к атомам металла на поверхности, равное 1:1. Было обнаружено, что для коммерческих катализаторов Pd/C дисперсность составляет приблизительно 20%. Для синтезированного Pd@CDC значение дисперсности составило всего 0,031%, что указывает на низкую доступность NPs палладия для внешних агентов в неравновесных условиях. Таким образом, металлические NPs были инкапсулированы, но углеродное покрытие было пористым (иначе доступного палладия не наблюдалось бы).

Испытание серии катализаторов Pd@CDC в реакции кросс-сочетания прошло успешно (Схема 30) с получением бифенилов **79** с хорошими выходами. После первого каталитического цикла порошки катализатора фильтровали, промывали и использовали в следующем каталитическом цикле. Таким образом оценивали долговечность и стабильность катализаторов. После нескольких циклов активность коммерчески доступного катализатора резко снижалась из-за вымывания частиц палладия с поверхности и уменьшения площади активной поверхности NPs металлического палладия из-за возможного оствальдовского созревания (Рисунок 6). Напротив, Pd@CDC показал превосходные характеристики (Рисунок 6). Выходы продукта в каждом эксперименте в случае Pd@CDC оставались неизменными. Поскольку NPs Pd@CDC были иммобилизованы и защищены от вымывания, было возможно дальнейшее повторное использование катализатора.

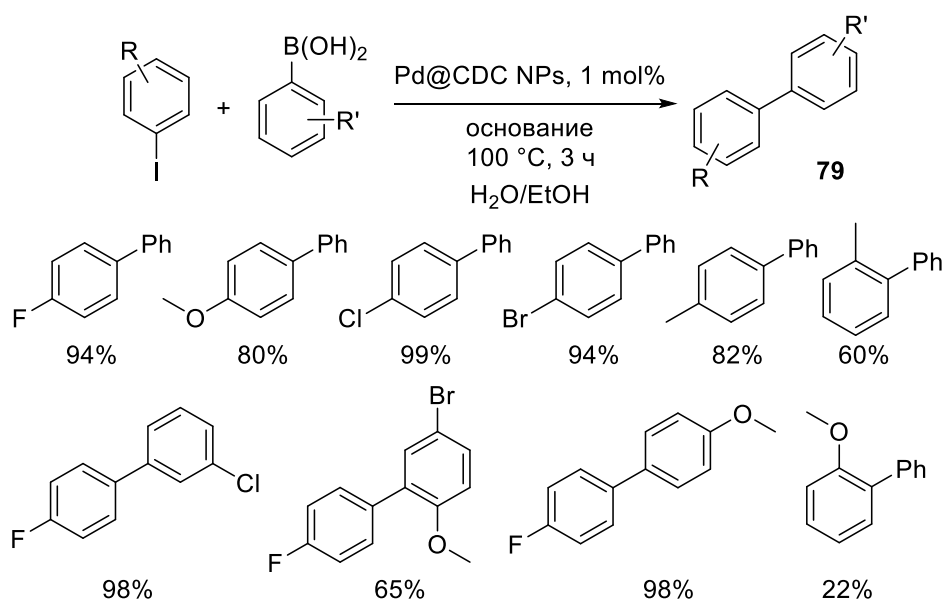


Схема 30. Использование катализатора Pd@CDC в реакции Сузуки

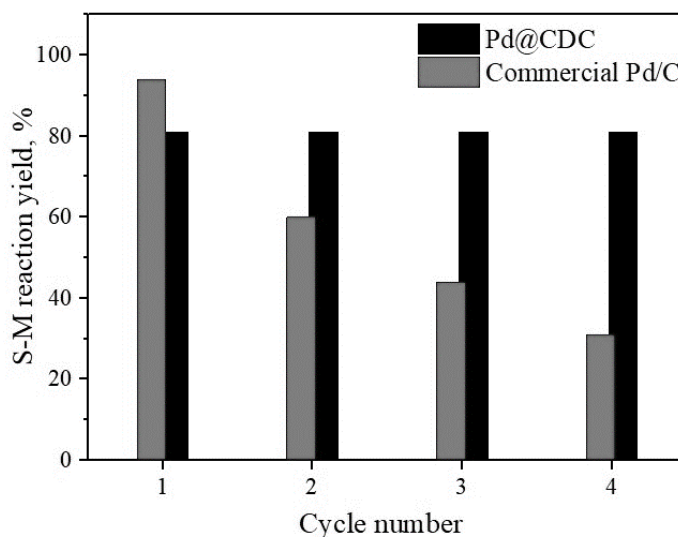


Рисунок 6. Сравнение стабильности катализаторов Pd на углероде в реакции Сузуки

Гидрирование непредельных СС связей в органических соединениях в присутствии нанесенных металлических катализаторов представляет собой актуальную задачу [29, 30]. На практике это используется при очистке этилена от следов ацетилена, т.к. ацетилен является каталитическим ядом катализаторов полимеризации. Было обнаружено, что частичная инкапсуляция активного металла в углеродную матрицу ограничивает доступность активных центров, что предотвращает перегидрирование и, таким образом, увеличивает селективность по алкену. Монометаллические катализаторы Pd@CDC показали высокую активность в реакции гидрирования фенилацетилена, а их каталитическая эффективность зависела от температуры синтеза (Рисунок 7).

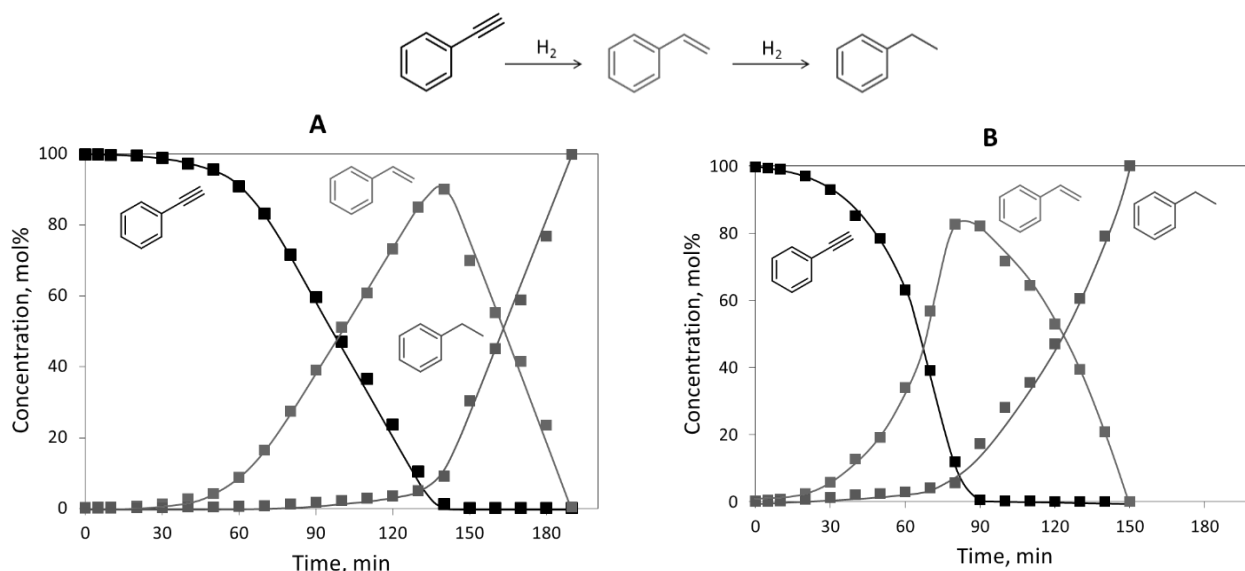
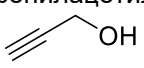
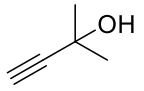



Рисунок 7. Гидрирование фенилацетилена в присутствии катализатора Pd@CDC, полученного при 400 °C (A) и при 600 °C (B)

В присутствии катализатора Pd@CDC, приготовленного при 400 °C, практически полная конверсия фенилацетилена достигалась через 2,5 ч реакции, а через 3 ч в реакционной смеси обнаруживался только этилбензол. Сравнение активности катализаторов, приготовленных при разных температурах (от 300 до 700 °C) в гидрировании фенилацетилена показало, что наибольшей активностью обладает катализатор Pd@CDC, приготовленный при 500 °C: через 1 час происходит практически полная конверсия фенилацетилена в этилбензол. Стирол был обнаружен в реакционной смеси лишь в следовых количествах. Катализатор, полученный при 700 °C, обладал наименьшей активностью: даже после 2,5 ч реакции конверсия фенилацетилена не превышала 5%. Максимальная селективность по стиrolу в присутствии этого образца составила 66%. С точки зрения достижения высокой активности и селективности в реакции полугидрирования фенилацетилена в стирол наиболее перспективным катализатором является образец Pd@CDC, приготовленный при 400 °C. Селективность по стиrolу в присутствии данного катализатора составляла 95% при 90%-ной конверсии фенилацетилена (Рисунок 7, A). Аналогичные характеристики продемонстрировал образец Pd@CDC, полученный при 600 °C: при конверсии субстрата 88% селективность по стиrolу составила 94% (Рисунок 7, B). Катализатор Pd@CDC, полученный при 600 °C и проявляющий высокую активность и селективность в реакции полугидрирования фенилацетилена, изучался также в гидрировании других алкинов. В тех же условиях реакции (EtOH, комнатная температура, 10 бар H₂) этот катализатор обеспечивал высокую селективность до 99% в гидрировании 1-октина, 2-октина, дифенилацетилена,

2-пропин-1-ола, 2-метил-3-бутин-2-ола и 2-бутин-1,4-диола в соответствующие алкены (таблица 2).

Таблица 2. Селективное гидрирование выбранных алкинов

Алкин	t, мин	Конверсия, %	Выход, %
1-октин	60	84	93
2-октин	90	>99	87
дифенилацетилен	270	61	>99
	270	99	96
	60	17	96
	90	>99	94

В ряде случаев достигалась высокая селективность при практически полной конверсии субстрата. Стоит отметить, что полугидрирование 2-бутин-1,4-диола протекало с высокой стереоселективностью, так как наблюдалось преимущественное образование (2Z)-2-бутен-1,4-диола (селективность 89%).

2.3. Получение карбида кальция из углеродистых отходов

Большое количество областей использования карбида кальция требует эффективных подходов к этому соединению с целью удешевления его стоимости. Уже более 100 лет технология промышленного производства карбида кальция не меняется и основана на спекании извести и угля при 2200 °С. Кокс, необходимый для синтеза, добывается в шахтах или карьерах. В ходе выполнения настоящей работы ископаемый кокс был заменен на углерод, образующийся в ходе пиролиза различных отходов: твердых бытовых отходов, отработанных катионообменных смол, а также на углерод, формирующийся в результате разложения остатков после переработки биомассы [31]. Непосредственно реакция образования карбида кальция протекала в двух вариантах: аналитическом, при котором несколько миллиграммов шихты помещалось в тигель с дальнейшим нагревом внутри аналитического термogrавиметрического анализатора (ТГА); и лабораторном, при котором шихта в граммовых количествах загружалась в кварцевую трубку, нагреваемую в проточной муфельной печи.

Первым этапом работы было определение содержания углерода в различных материалах: коммерчески доступных и отходах, предлагаемых в качестве замены. Сначала содержание углерода было проанализировано для стандартного реагента в синтезе карбида кальция - промышленного кокса. Далее был исследован ряд коммерчески доступных углеродистых материалов, таких как углеродные нанотрубки (НТ), наноглобулярный углерод (NG) и углеродное волокно (CF); остатки после пиролиза

катионообменников (CE1) и (CE2); твердых бытовых отходов (MSW); гумины и микрокристаллическая целлюлоза (MCC). Исследования проводились путем нагрева образцов в инертной атмосфере в ТГА до 2000 °С. Вес NG и NT оставался неизменным при нагревании, что показывало, что они практически полностью состояли из углерода. 10%-я потеря веса наблюдалась для карьерного кокса, обычно используемого для синтеза карбида кальция. Скорее всего, это было обусловлено разложением остаточных количеств органических соединений. Углеродные волокна (один из выбранных стандартов), показал содержание углерода в 77,4%, что является довольно низким значением. Вероятно, это связано с неполным разложением остаточных органических полимеров во время полагающейся обработки на производстве. Только 13% в весе потерял продукт пиролиза катионообменной смолы (CE2), приближаясь к коксу по этому показателю. Содержание углерода в другом катионообменнике (CE1) было ниже (45,4%). Близкое значение было получено для MSW (38%), что делает эти материалы вполне пригодными исходными реагентами для синтеза карбида кальция. Самые низкие значения были обнаружены для целлюлозы (15%) и гуминов (12,3%). Хотя оба соединения богаты углеродом, углерод в них находится в виде полимерных или летучих органических соединений, что приводит к низкой остаточной массе после пиролиза. Таким образом, кокс и коммерчески доступные NG, NT оказались лучшими источниками углерода в синтезе карбида кальция. Поскольку в MSW и CE2 содержание углерода также являлось высоким, все углеродистые материалы были испытаны в синтезе карбида кальция внутри ТГ-анализатора за исключением гуминов, которые были исключены из списка тестируемых объектов в связи с очень низким содержанием углерода (12,3%). Для определения неорганического остатка все выбранные образцы предварительно сжигали в атмосфере кислорода. Содержание доступного элементного углерода рассчитывали после корректировки, как разницу между остатками после нагревания в инертной атмосфере и в атмосфере кислорода. Только после корректировки остаточного количества углерода проводились все эксперименты и расчеты загрузок при синтезе карбида кальция.

Карбонат кальция и графит были выбраны в качестве стандартных реагентов для синтеза карбида кальция. Первый этап заключался в варьировании условий синтеза. После того как оптимальные условия были найдены, выбранные углеродистые материалы были использованы в синтезе карбида кальция. До 1000 °С весь имеющийся карбонат кальция разлагался с образованием оксида кальция и диоксида углерода.

Именно оксид кальция далее реагировал с элементарным углеродом. Профили реакции были одинаковыми во всех случаях (Рисунок 8).

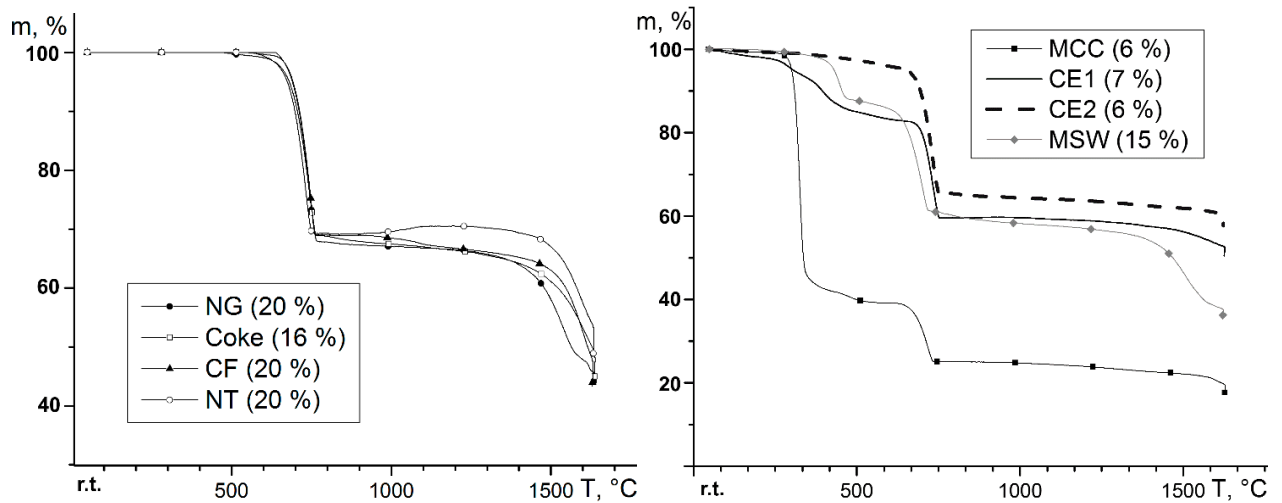


Рисунок 8. Зависимость потери массы исследуемых образцов от температуры при синтезе карбида кальция. Слева – коммерчески доступные объекты, справа – тестируемые образцы

При 400-600 °С наблюдалась первая зона потери веса, которая соответствовала разложению карбоната кальция и образованию CO_2 (33% потеря веса). Во всех случаях карбонат кальция разлагался полностью и аналогично (уравнение 1). Выделение CO (уравнение 2) при 1500-1680 °С обусловило вторую зону потери веса, которая соответствовала образованию карбида кальция с (кокс-16%; NT, NG и CF-20% потеря веса). Скорость нагрева и температура определяли время реакции. Процесс останавливали после прекращения потери веса.



Реакция образования карбида кальция является весьма удобной с аналитической точки зрения, т.к. в ходе процесса выделяется угарный газ, и это единственный летучий компонент после 1000 °С, за счет которого происходит убыль в массе. Фактически, зная количество выделившегося угарного газа (убыль массы), можно вычислить количество образовавшегося карбида кальция, учитывая предварительно происходящую потерю массы в ходе пиролиза. Так, были рассчитаны конечные выходы карбида кальция (Таблица 3).

Таблица 3. Выход карбида кальция в зависимости от типа углерода

СМ	$\Delta m(\text{CO, total}), \% (\text{мг})$	$\Delta m(\text{pyr, CO zone}), \% (\text{мкг})$	$m(\text{CO}), \text{мг}$	С, %	Выход, %
Coke	15,8 (1,69)	4,8 (0,15)	1,54	66,4	99
CE2	6,0 (0,53)	4,5 (0,12)	0,41	86,2	24
MCC	6,1 (0,74)	3,7 (0,31)	0,44	12,7	54
CE1	6,7 (0,64)	6,3 (0,27)	0,37	40,4	27
MSW	15,0 (1,62)	9,0 (0,47)	1,14	28,5	99
NG	20,0 (1,71)	0,5 (0,01)	1,70	98,0	98
CF	19,6 (1,80)	9,8 (0,28)	1,51	67,9	99
NT	20,2 (1,50)	2,0 (0,04)	1,46	98,0	97

Как и ожидалось, выход карбида кальция из коммерческих источников был очень высоким (97-99%). Катионообменники продемонстрировали более умеренные результаты (27 и 24%). Порошкообразные MSW позволили получить карбид кальция с выходом 99% в пересчете на углерод, содержащийся в них. Выход карбида кальция, полученного из MCC, был умеренным (54%). Тем не менее, реакция представляет только научный интерес из-за очень низкого содержания доступного для реакции в начальном углеродном материале углерода.

К синтезированным порошкам карбида кальция добавляли воду в закрытой вials. Аликвоту газа из вials вводили в хроматограф для подтверждения чистоты синтезированного карбида кальция (никаких других газов во время анализа не было обнаружено). При этом использовалась колонка, работающая по принципу молекулярных сит.

Механистические исследования синтеза карбида кальция удобно проводить в ТГА, поскольку быстрый и единый нагрев реакционной смеси обеспечивает высокую производительность реакции. При масштабировании на промышленные объемы достичь этих же условий трудно. Кроме того, масса полученного карбида кальция в ТГА была очень мала (несколько миллиграммов): этого количества недостаточно для полного исследования, и во время перемещений таких количеств синтезированный карбид кальция быстро гидролизировался. Поэтому была проведена реакция с тестируемыми углеродистыми материалами на граммовые загрузки с участием металлического кальция. Металлический кальций был измельчен до 2-4 мм и смешан с углеродистыми материалами в соотношении 1,1:2,0. Реакция протекала в вакуумной печи в кварцевой трубке при 1100 °С в течение часа. Выходы определяли по реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену (реакция тиовинилирования). Тиовинилирование, как особый случай винилирования, обеспечивает количественные выходы в случае некоторых тиолов и полностью преобразует газообразный ацетилен в

соответствующие тиоэфиры (Схема 31), которые могут быть легко обнаружены с помощью ЯМР. В качестве модельного субстрата был выбран додекантиол.

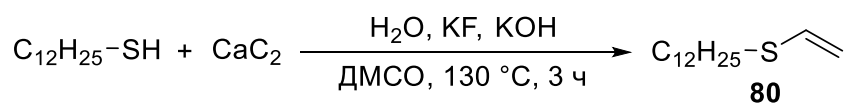


Схема 31. Реакция тиовинилирования с синтезированным карбидом кальция

Выбранный коммерческий образец карбида кальция показал 75% чистоту карбида кальция в химическом реактиве. После этого реакцию с тем же тиолом проводили путем изменения соотношения тиол/карбид. Методом ^1H ЯМР определяли окончательное соотношение тиол/виниловый эфир, в результате чего была построена калибровочная кривая. В тех же условиях были изучены полученные из углеродистых материалов карбиды, поэтому определение чистоты было достаточно точным. Коммерчески доступный чистый графит показал лучший результат в 89%, что было обусловлено самым высоким содержанием и чистотой доступного углерода. Высокие значения были получены и для СЕ2 (54%). Более того, оказалось возможным использование MSW при синтезе карбида кальция в качестве источника углерода (выход 37%). Другой СЕ1 показал довольно низкую чистоту 23%. Сравнивая выход карбидов, полученных различными методами, можно сделать вывод, что выход карбида кальция зависел от количества доступного углерода в источнике углерода.

Таким образом, синтезированный карбид кальция был сопоставим с коммерчески доступным продуктом.

2.4. Получение композитных материалов из карбидного шлама

Активное использование карбида кальция сопряжено с образованием большого количества побочного продукта – карбидного шлама (calcium carbide residue, CCR). Карбидный шлак представляет собой гидроксид кальция с небольшим содержанием других компонентов, таких как уголь, карбонат кальция, следы металлов и их солей. Наличие примесей в шламе и их количество напрямую зависит от чистоты исходного сырья для синтеза карбида кальция. При использовании достаточно чистых исходных компонентов (угля и извести) шлак практически полностью состоит из гидроксида кальция. Несмотря на то, что гидроксид кальция является практически нетоксичным соединением, его влияние на окружающую среду довольно негативно. Дожди вымывают гидроксид из отвалов, что приводит к защелачиванию почв и водоемов. Поэтому вопрос утилизации карбидного шлама является довольно актуальным.

В настоящей работе был предложен подход к использованию карбидного шлама в качестве наполнителя в композиционных материалах, в которых полимерными матрицами служили коммерчески доступные полимеры: ABS, PETG, SBS, PLA, HIPS, Nylon [32]. Для получения композитов карбидный шлам измельчали и смешивали в различных соотношениях с полимерами. Далее методом горячей экструзии был получен пруток композита подходящего диаметра. Пруток использовали в качестве филамента при 3D-печати тестовых лопаток для определения реологических свойств. Как оказалось, максимально возможная доля наполнения составила 28%, при большем значении композиты были слишком хрупкими для проведения дальнейших работ. Результаты определения некоторых выбранных параметров приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Некоторые реологические свойства композитов на основе полимеров и карбидного шлама (в скобках указаны значения для чистых полимеров)

Параметр	ABS-CCR	PETG-CCR	HIPS-CCR	SBS-CCR
Предел прочности, МПа	38,6 (49,0)	24,6 (56,0)	24,2 (32,4)	20,4 (20,1)
Модуль Юнга, ГПа	1,95 (1,62)	2,32 (1,70)	2,16 (1,93)	1,19 (0,98)
Удлинение на разрыв, %	6,8 (17,3)	1,6 (9,7)	2,0 (5,6)	10,5 (17,2)

Свойства полученных композиционных материалов определялись типом полимерной матрицы, и в сравнении с чистыми полимерами варьировались в ту или иную сторону. Это позволяет сделать вывод о том, что, меняя тип полимерной матрицы, можно добиться увеличения или уменьшения необходимых значений. Также можно отметить, что полученные композиты продемонстрировали достаточную прочность для дальнейшего применения их в качестве материалов для создания макрообъектов. Это позволяет использовать достаточно большое количество карбидного шлама в строительной отрасли и внести вклад в решение проблемы ликвидации отвалов карбидных производств.

2.5. Утилизация карбидного шлама с получением водорода

Большинство подходов к утилизации карбидного шлама основано на безвозвратных процессах, в ходе которых карбидный шлам не возвращается в какой-либо производственный цикл [33]. В ходе настоящей работы был предложен метод извлечения газообразного водорода из карбидного шлама с дальнейшим использованием твердого остатка в качестве исходного реагента при синтезе карбида кальция [34]. Для этого карбидный шлам нагревался в смеси с различными активными металлами (Zn, Ca, Mg, Al, Fe) до 400-700 °C (Схема 32).

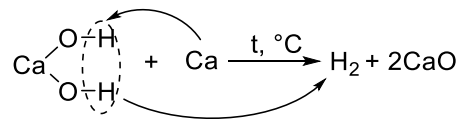


Схема 32. Получение водорода из карбидного шлама (на примере реакции с кальцием)

В результате реакции происходило выделение газообразного водорода, объем которого определялся волюмометрически. Твердый остаток после реакции анализировался методами РФА, СЭМ и представлял собой смесь оксидов металлов, а в случае реакции с кальцием собственно оксид кальция. Объем выделившегося водорода зависел от температуры и типа металла (Рисунок 9).

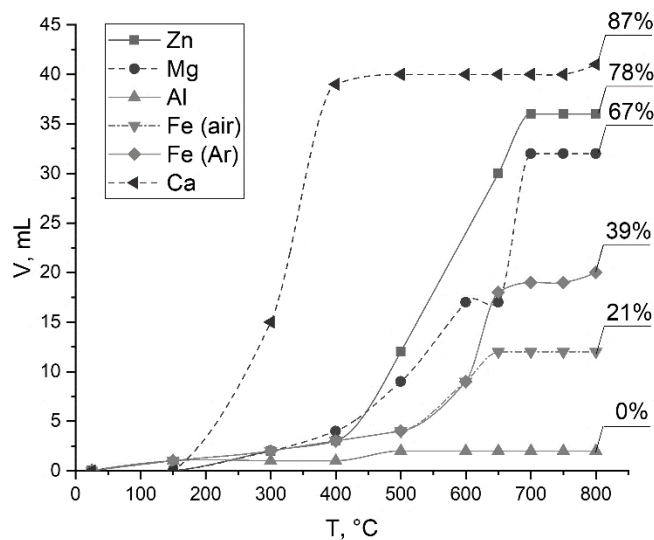


Рисунок 9. Общий объем газа, выделившегося в реакции карбидного шлама с различными металлами

После предварительных экспериментов с различными металлами выход водорода удалось довести до 87% в реакции карбидного шлама с металлическим кальцием. Другие металлы были менее активны в этой реакции, что было обусловлено возможностью образования инертной защитной пленки (например, для Al и Zn). Далее был проведен ряд работ по оптимизации процесса с варьированием соотношения металл/шлам, температуры, времени, типа карбидного шлама и степени его измельчения. В результате данной работы выход газообразного водорода удалось довести до 99% в реакции с металлическим кальцием.

Следующим этапом работы было подтверждение природы выделяющегося газа, поскольку волюмометрия предоставляла лишь сведения об общем количестве газообразного продукта, который по своей природе не обязательно должен был являться водородом (или мог включать примеси других газов). Для идентификации выделяющегося газа была выбрана реакция гидрирования двойной углерод-углеродной

связи в ряде соединений различной природы. Так, были протестированы коричная кислота и ее эфиры, а также виниловые эфиры. Оптимизация процесса проводилась на примере этилового эфира коричной кислоты (**81**) (Схема 33).

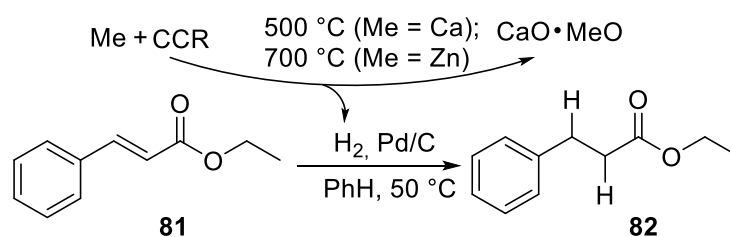


Схема 33. Гидрирование этилового эфира коричной кислоты

В реакции гидрирования были протестированы цинк и кальций, как наиболее перспективные металлы, исходя из максимального количества выделяющегося газа. После работы по оптимизации было обнаружено, что с максимальным выходом продукта **82** в 95% реакция протекала с водородом, полученным в присутствии кальция. Строение продукта было подтверждено методами ЯМР и ГХ-МС. Стоит отметить, что гидрирование проводили посредством барботирования по описанной ранее в литературе процедуре без изменений.

Твердый остаток после извлечения водорода из карбидного шлама исследовали отдельно. Наибольший интерес представлял остаток после реакции с кальцием, т.к. по своему составу он должен был соответствовать оксиду кальция. В результате исследования методами СЭМ с картированием по элементам и рентгенофазовым анализом удалось однозначно подтвердить, что остаток представляет собой чистый оксид кальция с небольшими (до 1%) примесями гидроксида и карбоната кальция, который образовались в ходе пробоподготовки и непосредственно анализа.

Таким образом, карбидный шлак может быть не просто утилизирован, а использован для получения ценного продукта – водорода. При этом, побочным продуктом в этом подходе является оксид кальция, который может быть далее использован в качестве исходного компонента в синтезе карбида кальция.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбид кальция оказался удобным реагентом в органическом синтезе, позволяющим вводить ацетиленовый фрагмент в состав молекул различной природы. В ряде случаев карбид кальция проявлял себя как источник газообразного ацетилена, генерируемого *in situ*, а в ряде случаев демонстрировал уникальные свойства, доступ к которым невозможен с применением газообразного ацетилена. С использованием карбида кальция была разработана методология внедрения винильной функции в состав O,S,N-содержащих производных, в том числе в селективном варианте при наличии двух и более реакционноспособных центров. Это оказалось возможным за счет ведения реакции в условиях недостатка карбида кальция, что весьма затруднительно в аналогичных процессах с газообразным ацетиленом. В свою очередь винильные производные открыли доступ к многочисленным полимерам. Как удалось выяснить, полимеры на основе терпеновых спиртов оказались химически разбираемыми. При нагревании без доступа кислорода полимеры разбирались до исходных спиртов, которые были вновь провинилированы с использованием карбида кальция с получением виниловых эфиров и далее полимеров. Предложенный цикл сборки-разборки может оказаться востребованным при переработке материалов на основе терпеновых полимеров.

С использованием карбида кальция была разработана стратегия введения ^{13}C и D меток в молекулы органических соединений. ^{13}C и D меченые соединения с высокой степенью изотопной чистоты были успешно получены и охарактеризованы. Введение меток было возможно в селективном варианте в заданные позиции, как по отдельности, так и одновременно (с получением дважды меченых соединений в один шаг).

Был разработан электрохимический подход, позволяющий получать триазолы из карбида кальция по Cu-катализируемой клик-реакции в среде ионных жидкостей. При этом медный катализатор генерировался *in situ* из медного электрода, а сама система, несмотря на сложность (три фазы: твердая, жидкая и газообразная), оказалась эффективной.

Катализаторы были получены путем разложения карбида кальция в токе газообразного хлора в присутствии солей ряда металлов. Этим же методом были получены истинные сплавы двух металлов при одновременном присутствии двух солей при разложении карбида кальция. Полученные катализаторы показали высокую стабильность и чрезвычайно низкую склонность к личингу, что позволило использовать

их несколько циклов без потери активности в реакциях кросс-сочетания и селективного гидрирования.

Таким образом, карбид кальция зарекомендовал себя в качестве перспективного агента в органическом синтезе в самых разнообразных приложениях, в том числе, каталитических, в качестве удобного поставщика CС фрагмента.

Большое количество разнообразных приложений, в которые карбид кальция может быть вовлечен стимулирует исследования в области улучшения синтеза карбида кальция, т.к. на сегодняшний день затраты на синтез карбида кальция довольно велики. В ходе работы по этому направлению был разработан подход к синтезу карбида кальция из углеродистых материалов, полученных в результате пиролиза различного сырья, в том числе твердых бытовых отходов. Было показано, что весь углерод, содержащийся в отходах, количественно переходит в состав карбида кальция. Данное направление весьма перспективно в вопросе замены добываемого в шахтах или карьерах углерода на углерод, получаемый из отходов.

При стандартном получении карбида кальция из извести и кокса образуется нежелательный продукт – карбидный шлак. По составу шлак практически идентичен гидроксиду кальция и, несмотря на невысокую токсичность, отвалы шлама наносят вред окружающей среде. Один из разработанных здесь подходов, позволяющих утилизировать шлак, основан на реакции шлама с активными металлами, которая сопровождалась выделением ценного газообразного водорода. Твердым остатком после выделения водорода являлся оксид кальция – начальный продукт при синтезе карбида кальция. Так оказалось возможным вернуть в производственный цикл карбидный шлак.

Таким образом, в работе были продемонстрированы возможности карбида кальция в синтетической химии, предложены улучшенные подходы к синтезу карбида кальция, а также разработан способ утилизации карбидного шлама с возвращением его в производственный цикл.

4. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному консультанту – академику РАН Валентину Павловичу Ананикову, а также своим ключевым соавторам: асп. Самойленко Дмитрию Евгеньевичу, асп. Лоцман Кристине Александровне, к.х.н. Гырдымовой Юлии Вячеславовне, Викентьевой Юлии Артуровне, к.х.н. Воронину Владимиру Владимировичу, к.х.н. Ледовской Марии Сергеевне, к.х.н. Георгу Вернеру, к.х.н. Мироненко Роману Михайловичу за сотрудничество, взаимодействие и участие в работе и обсуждение результатов. Автор благодарит всех соавторов своих работ за продуктивное взаимодействие, ценные дискуссии и обсуждения, профессионально выполненные исследования. Автор также благодарит ресурсные центры СПбГУ в лице руководителей и специалистов за выполнение аналитических исследований на очень высоком профессиональном уровне и ценные дискуссии: Магнитно-резонансных методов исследования, Методов анализа состава вещества, Нанотехнологии, Термогравиметрических и калориметрических методов исследования, Инновационных технологий композитных наноматериалов, Рентгенодифракционных методов исследования. Автор благодарен руководству Университета и Института химии СПбГУ за высокопрофессиональное сопровождение научных проектов и организованную научную среду. Отдельную благодарность автор выражает центру коллективного пользования и коллегам Института органической химии им. Н.Д. Зелинского за совместные работы и высокопрофессиональные исследования.

5. ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДА

1. Rodygin K. S., Vikenteva Y. A., Ananikov V. P. Calcium-based sustainable chemical technologies for total carbon recycling // *ChemSusChem* 2019 - Т. 12. - № 8. - С. 1483-1516. doi: 10.1002/cssc.201802412.
2. Rodygin K. S., Werner G., Kucherov F. A., Ananikov V. P. Calcium carbide: a unique reagent for organic synthesis and nanotechnology // *Chem. Asian J.* 2016 - Т. 11. - № 7. - С. 965-976. doi: 10.1002/asia.201501323.
3. Rodygin K. S., Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Lotsman K. A., Ananikov V. P. Calcium carbide: versatile synthetic applications, green methodology and sustainability // *Eur. J. Org. Chem.* 2021 - № 1. - С. 43-52. doi: 10.1002/ejoc.202001098.
4. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Bogachenkov A. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Acetylene in organic synthesis: recent progress and new uses // *Molecules* 2018 - Т. 23. - № 10. - С. 2442. doi: 10.3390/molecules23102442.
5. Ledovskaya M., Voronin V., Rodygin K., Ananikov V. Acetylene and ethylene – universal C₂ molecular units in cycloaddition reactions // *Synthesis* 2022 - Т. 54. - № 04. - С. 999-1042. doi: 10.1055/a-1654-2318.
6. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S. Methods for the synthesis of O-, S- and N-vinyl derivatives // *Russ. Chem. Rev.* 2018 - Т. 87. - № 2. - С. 167-191. doi: 10.1070/RCR4782.
7. Kirillov E., Rodygin K., Ananikov V. Recent advances in applications of vinyl ether monomers for precise synthesis of custom-tailored polymers // *Eur. Polym. J.* 2020 - Т. 136. - С. 109872. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109872.
8. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Gordeev E. G., Rodygin K. S., Ananikov V. P. [3 + 2]-Cycloaddition of in situ generated nitrile Imines and acetylene for assembling of 1,3-disubstituted pyrazoles with quantitative deuterium labeling // *J. Org. Chem.* 2018 - Т. 83. - № 7. - С. 3819-3828. doi: 10.1021/acs.joc.8b00155. В этой работе К. Родыгин участвовал в разработке дизайна и создании двухходового реактора.
9. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Ananikov V. P. Calcium carbide looping system for acetaldehyde manufacturing from virtually any carbon source // *ChemSusChem* 2020 - Т. 13. - № 14. - С. 3679-3685. doi: 10.1002/cssc.202000760.

10. Rodygin K. S., Ananikov V. P. An efficient metal-free pathway to vinyl thioesters with calcium carbide as the acetylene source // *Green Chem.* 2016 - T. 18. - № 2. - C. 482-486. doi: 10.1039/C5GC01552A.
11. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Erokhin K. S., Korabelnikova V. A., Ananikov V. P. Thermal mapping of self-promoted calcium carbide reactions for reforming energy-economic processes // *Int. J. Mol. Sci.* 2022 - T. 23. - № 5. - C. 2763. doi: 10.3390/ijms23052763.
12. Erokhin K. S., Gordeev E. G., Samoilenko D. E., Rodygin K. S., Ananikov V. P. 3D Printing to increase the flexibility of the chemical synthesis of biologically active molecules: design of on-demand gas generation reactors // *Int. J. Mol. Sci.* 2021 - T. 22. - № 18. - C. 9919. doi: 10.3390/ijms22189919.
13. Rodygin K. S., Kostin A. A., Ananikov V. P. Calcium carbide as a convenient acetylene source in the synthesis of unsaturated sulfides, promising functionalized monomers // *Mendeleev Commun.* 2015 - T. 25. - № 6. - C. 415-416. doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.004.
14. Rodygin K. S., Gyrdymova Y. V., Zarubaev V. V. Synthesis of vinyl thioethers and bis-thioethenes from calcium carbide and disulfides // *Mendeleev Commun.* 2017 - T. 27. - № 5. - C. 476-478. doi: 10.1016/j.mencom.2017.09.015.
15. Werner G., Rodygin K. S., Kostin A. A., Gordeev E. G., Kashin A. S., Ananikov V. P. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols // *Green Chem.* 2017 - T. 19. - № 13. - C. 3032-3041. doi: 10.1039/C7GC00724H.
16. Rodygin K. S. Vinylation of selected terpenols with calcium carbide // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017 - T. 87. - № 12. - C. 2881-2883. doi: 10.1134/S1070363217120210.
17. Metlyaeva S. A., Rodygin K. S., Lotsman K. A., Samoilenko D. E., Ananikov V. P. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers // *Green Chem.* 2021 - T. 23. - № 6. - C. 2487-2495. doi: 10.1039/D0GC04170J.
18. Rodygin K. S., Werner I., Ananikov V. P. A green and sustainable route to carbohydrate vinyl ethers for accessing bioinspired materials with a unique microspherical morphology // *ChemSusChem* 2018 - T. 11. - № 1. - C. 292-298. doi: 10.1002/cssc.201701489.
19. Rodygin K. S., Bogachenkov A. S., Ananikov V. P. Vinylation of a secondary amine core with calcium carbide for efficient post-modification and access to polymeric materials // *Molecules* 2018 - T. 23. - № 3. - C. 648. doi: 10.3390/molecules23030648.

20. Lotsman K. A., Rodygin K. S., Skvortsova I., Kuts kaya A. M., Minyaev M. E., Ananikov V. P. Atom-economical synthesis of 1,2-*bis*(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ^{13}C -labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes // *Org. Chem. Front.* 2023 - T. 10. - № 4. - С. 1022-1033. doi: 10.1039/D2QO01652D.
21. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Efficient labeling of organic molecules using ^{13}C elemental carbon: universal access to $^{13}\text{C}_2$ -labeled synthetic building blocks, polymers and pharmaceuticals // *Org. Chem. Front.* 2020 - T. 7. - № 4. - С. 638-647. doi: 10.1039/C9QO01357A.
22. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Cycloaddition reactions of *in situ* generated C_2D_2 in dioxane: efficient synthetic approach to D_2 -labeled nitrogen heterocycles // *Eur. J. Org. Chem.* 2021 - T. 2021. - № 41. - С. 5640-5648. doi: 10.1002/ejoc.202101085. В этой работе К. Родыгин выполнил начальную оптимизацию.
23. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S., Posvyatenko A. V., Egorova K. S., Ananikov V. P. Direct synthesis of deuterium-labeled O-, S-, N-vinyl derivatives from calcium carbide // *Synthesis* 2019 - T. 51. - № 15. - С. 3001-3013. doi: 10.1055/s-0037-1611518. В этой работе К. Родыгин выполнил концентрационные эксперименты.
24. Rodygin K. S., Voronin V. V., Ledovskaya M. S. Synthesis of glucosamine vinyl ether derivative and its deuterated analog // *Russ. Chem. Bull.* 2020 - T. 69. - № 7. - С. 1401-1404. doi: 10.1007/s11172-020-2915-3.
25. Gyrdymova Y., Samoylenko D., Rodygin K. [$^{13}\text{C}+\text{D}$] Double labeling with calcium carbide: incorporation of two labels in one step // *Chem. Asian J.* 2023 - T. 18. - № - С. e202201063. doi: 10.1002/asia.202201063.
26. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Examining the vinyl moiety as a protecting group for hydroxyl (-OH) functionality under basic conditions // *Org. Chem. Front.* 2020 - T. 7. - № 11. - С. 1334-1342. doi: 10.1039/d0qo00202j.
27. Rodygin K. S., Samoylenko D. E., Seitkalieva M. M., Lotsman K. A., Metlyaeva S. A., Ananikov V. P. Generation, regeneration, and recovery of Cu catalytic system by changing the polarity of electrodes // *Green Chem.* 2022 - T. 24. - С. 1132-1140. doi: 10.1039/D1GC03975J.
28. Lebedev A. N., Rodygin K. S., Mironenko R. M., Saybulina E. R., Ananikov V. P. Metal-catalyzed chemical activation of calcium carbide: new way to hierarchical metal/alloy-on-carbon catalysts // *J. Catal.* 2022 - T. 407. - С. 281-289. doi: 10.1016/j.jcat.2022.01.034.

29. Mironenko R. M., Saybulina E. R., Stepanova L. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Sustainable hydrogenation of vinyl derivatives using Pd/C catalysts // *Catalysts* 2021 - T. 11. - № 2. - C. 179. doi: 10.3390/catal11020179.
30. Mironenko R., Saybulina E., Trenikhin M., Izmailov R., Lotsman K., Rodygin K., Ananikov V. P. Comparing separation vs. fresh start to assess reusability of Pd/C catalyst in liquid-phase hydrogenation // *ChemCatChem* 2021 - T. 13. - № 16. - C. 3656-3661. doi: 10.1002/cctc.202100631.
31. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Samoylenko D. E., Kuznetsov V. M., Ananikov V. P. Towards sustainable carbon return from waste to industry *via* C₂-Type molecular unit // *Int. J. Mol. Sci.* 2022 - T. 23. - № 19. - C. 11828. doi: 10.3390/ijms231911828.
32. Samoylenko D. E., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Sustainable application of calcium carbide residue as a filler for 3D printing materials // *Scientific Reports* 2023 - T. 13. - № 1. - C. 4465. doi: 10.1038/s41598-023-31075-z.
33. Rodygin K. S., Gyrdymova Y. V., Ananikov V. P. Calcium carbide residue - a key inorganic component of the sustainable carbon cycle // *Russ. Chem. Rev.* 2022 - T. 91. - C. RCR5048. doi: 10.1070/RCR5048.
34. Lotsman K. A., Rodygin K. S. Calcium carbide residue – a promising hidden source of hydrogen // *Green Chem.* 2023. doi: 10.1039/D2GC04932E.

Saint-Petersburg University

Manuscript copyright

Rodygin Konstantin Sergeevich

CARBON-NEUTRAL CYCLE CONSTRUCTION AND ATOM-ECONOMICAL
REACTIONS BASED ON CALCIUM CARBIDE IN ORGANIC SYNTHESIS

Scientific speciality: 1.4.3. Organic Chemistry

Scientific report for the degree of
Doctor of Chemical Sciences

Translation from Russian

Scientific adviser:
Doctor of Chemical Sciences, Academician
Ananikov Valentine Pavlovich

Saint Petersburg

2023

TABLE OF CONTENTS

1. INTRODUCTION.....	65
2. MAIN CONTENT OF THE REPORT	74
2.1. Atom-economical reactions based on calcium carbide	75
2.1.1. Synthesis of thiovinyl ethers and thioethenes.....	75
2.1.2. The reaction of calcium carbide with disulfides.....	77
2.1.3. Synthesis of vinyl ethers.....	77
2.1.4. Vinylation of terpenols as an efficient route to chemically disassembled polymers	80
2.1.5. Synthesis of O-vinyl ethers of carbohydrate derivatives	83
2.1.6. Synthesis of N-vinyl derivatives	86
2.1.7. Synthesis of bis(phosphin oxide)ethanes	88
2.1.8. Synthesis of ¹³ C and D labeled compounds	89
2.1.9. Synthesis of [¹³ C+D] doubly labeled compounds.....	94
2.1.10. Synthesis of acetaldehyde.....	96
2.1.11. Electrochemically-promoted synthesis of triazoles	97
2.2. Calcium carbide-derived catalysts	98
2.3. Calcium carbide synthesis from carbonaceous waste	105
2.4. Synthesis of composites from calcium carbide residue	108
2.5. Carbide sludge utilization accompanied with hydrogen production.....	109
3. CONCLUSION	112
4. ACKNOWLEDGMENTS	114
5. PUBLICATIONS INCLUDING THE CONTENT OF THE REPORT	115

1. INTRODUCTION

The relevance of the work. The active development of organic chemistry was largely due to the need to develop synthetic methods and approaches to the processing of hydrocarbon fossils. Indeed, a vast majority of transformations was based on natural hydrocarbons, providing essential products so important for human being. The amount and intensity of hydrocarbons extraction and processing rapidly grows every year. Considering the incomparably low rate of recovery of natural hydrocarbon sources, the problem of the lack of necessary sources of essential compounds and materials is obvious and inevitable in the near future. The exhaustibility and finiteness of hydrocarbon raw materials is without doubt. In this regard, relatively recently there has been a significant change in the paradigm of modern industrial and preparative chemistry. In addition to the classical yield of a chemical reaction, a number of indicators were evaluated that allow estimating the overall efficiency of a particular process. Ideally, the chemical process should proceed with the formation of a single product, which includes all the atoms of the initial reagents. Such processes are atom-economical. When choosing approaches to target products, preference can be given to processes with a lower yield, but with greater atom efficiency, since disposal of by-products can be associated with significant costs. Moreover, preference may be given to certain atoms or functions, including the carbon atom, since that hydrocarbon production includes extraction large amount of carbon-containing compounds from under the surface with the subsequent use of these compounds in one form or another. As a rule, the final product of the hydrocarbon-based chain is carbon dioxide, which is formed both in the process of direct oxidation of hydrocarbons (combustion), and in the processes of their extraction and processing, as well as in the disposal of waste materials. The result of this approach is a constant decrease in the ratio of elemental carbon below the earth's surface and above the surface. This cycle, which is realized at a series of chemical plants, is not carbon-neutral. Currently, it has been recognized as ineffective, and local laws limit the amount of carbon dioxide emitted, obliging to strictly control the carbon footprint and either reduce the amount of carbon dioxide emitted or return a certain amount of carbon to the initial stage of manufacturing. Of course, it is not possible to completely close this cycle, therefore, at the moment, an active search is underway for approaches that allow carbon to be returned to production as much as possible in one form or another. Thus, the construction of a carbon-neutral cycle is an urgent task.

Calcium carbide can be considered as a promising agent that could make a significant contribution in increasing the carbon neutrality of chemical industries. Today it is a ton-scale

product of the chemical industry. Calcium carbide manufacturing is based only on inorganic reagents: coal and lime. Calcium carbide is obtained as a result of high-temperature sintering of the reaction mixture. Calcium carbide can be considered as an acetylenide, so, it is both an inorganic compound and an organic one. Hydrolysis of calcium carbide results in the formation of acetylene, a hydrocarbon, the simplest alkyne. Through a sequence of addition reactions (addition reactions are atom-economical by definition) a wide scope of desirable chemical products can be obtained from calcium carbide-derived acetylene, similar to those obtained from acetylene obtained using cracking of natural hydrocarbons. In this case, the difference in the sources of acetylene is fundamental: hydrocarbons or non-hydrocarbon raw materials (coal and limestone). Thus, from the advantages of using calcium carbide, the following can be noted:

- independence from fossil hydrocarbons. If it is necessary to implement any chemical production based on acetylene in a specific area, the carbide method can be used without reference to the presence of natural hydrocarbons.

- utilization of any type of carbon. It is not necessary to use coke or anthracite (or any other mined source) as a feedstock for obtaining calcium carbide. As shown by experimental work, including those performed in the course of this study, almost any source can be used as carbon: pyrolyzed waste, renewable biomass, municipal solid waste, *etc.*

- repeated use of lime. After the hydrolysis of calcium carbide, a so-called carbide sludge is formed, which mainly consists of calcium hydroxide. The purity of sludge is determined primarily by the purity of the initial carbon for the synthesis of calcium carbide. When using sufficiently pure carbon (*e.g.*, obtained after pyrolysis), the resulting sludge is also essentially pure calcium hydroxide. Thermally unstable hydroxide dehydrates when heated to form calcium oxide, which, in turn, is the feedstock in the synthesis of calcium carbide. Thus, the resulting calcium oxide can be reused many times, which makes it possible to refuse the extraction of new portions of limestone, and also eliminates the task of utilizing large amounts of carbide sludge, which often accompanies calcium carbide manufacturing.

At first glance, it may seem that the fundamental disadvantage of calcium carbide production is too high temperatures for calcium carbide synthesis (2000-2200 °C). However, it is worth noting that the subsequent hydrolysis of calcium carbide is an exothermic process, so a significant part of the energy can be returned in the form of heat when acetylene is obtained. At the same time, an alternative way of obtaining acetylene from hydrocarbons also requires high temperatures (more than 1600 °C) or catalysts, or special conditions (plasma); moreover,

as a rule, the selectivity of the latter processes is extremely low, and, in addition to acetylene, a number of other hydrocarbons and soot are formed. It is worth noting that calcium carbide production and production of calcium carbide-based acetylene was previously and successfully operated in the country, being a part of the overall chemical industry. Unfortunately, carbide plants, like many other chemical plants, were destroyed, and today work is underway to restore them. Thus, the construction of the carbon-neutral cycle using atom-economical transformations based on the use of calcium carbide-derived acetylene is an urgent task.

The aim. The aim of this work is to develop a carbon-neutral approach to obtain a wide range of chemical compounds using calcium carbide. Based on the aim of the work, the following tasks can be considered:

- to develop a carbon-neutral approach to the production of calcium carbide; to show that calcium carbide production can be independent of mined forms of carbon;
- to develop atom-economical transformations with the participation of calcium carbide for the synthesis of organic compounds of various classes;
- to develop an approach to the synthesis of industrially significant monomers based on reactions with calcium carbide;
- to propose approaches to the production of large-scale compounds using calcium carbide as a feedstock;
- to show the possibility of formation of efficient catalysts from calcium carbide and demonstrate their catalytic activity;
- to suggest approaches to ^{13}C and D labeled compounds using calcium carbide;
- to develop approaches to the use of carbide sludge as a filler for the creation of new composite materials;
- to propose the strategy for utilization of carbide sludge with the hydrogen production.

The scientific novelty. The chemistry of calcium carbide is inextricably connected with the chemistry of acetylene, which has a rich history, many outstanding research, and crucial reactions for the chemical industry. The history of acetylene chemistry originates from the works of A.E. Favorsky, M.G. Kucherov, W. Reppe, M.F. Shostakovsky, B.A. Trofimov. The chemistry of calcium carbide has not previously been considered as a separate field. In scientific papers, calcium carbide is mentioned, as a rule, as a convenient laboratory source of acetylene, which then involved into various transformations. Chemical procedures for calcium

carbide synthesis are aimed to improve and reduce the cost of calcium carbide production. In this regard, the scientific novelty of this work requires a separate discussion.

Calcium carbide as a source of in situ generated acetylene. Many chemical transformations (e.g., nucleophilic addition to double CC bond) highlighted for both gaseous acetylene and calcium carbide and water mixture. In this case, it is simply necessary to replace the acetylene with a mixture of calcium carbide with an appropriate amount of water to start the reaction. As a result, acetylene is generated and further reacted. The replacement, despite its obviousness and simplicity, has a number of advantages: it is more convenient to work with solid calcium carbide, it is possible to use stoichiometric amount of acetylene, and there is no need for expensive gas equipment. Separately, it should be noted that in the case of calcium carbide, the reaction proceeds at relatively low pressures, since when the mixture is saturated with acetylene, the hydrolysis of calcium carbide slows down or stops. It follows from the literature review that the reactions are either not described (e.g., the thiovinilation reaction using calcium carbide), or are described in inaccessible papers (W. Reppe's works), or are described only in Russian-language sources that have not found distribution abroad and have not been published in electronic form (reaction for obtaining vinyl ethers from calcium carbide). Thus, many reactions remain inaccessible to modern synthetic teams, and, despite their apparent identity with acetylene chemistry, they require different conditions for carrying out, and, consequently, optimization procedures, elucidation of reaction tolerance, and a series of other features. Since the required data on reactions with calcium carbide is absence in literature, closed access to some papers, the inability to obtain information, as well as the fundamental differences between processes with calcium carbide, the works in this area are new and in high demand. This conclusion is confirmed by the results, which were published in authoritative journals, a large number of citations of published works, as well as the interest shown by researchers. The interest to the procedures with calcium carbide was due to the local laws, which prohibit the storage of gaseous acetylene in cylinders inside laboratories (both in the country and abroad), and, as a result, the impossibility of implement the processes described for acetylene. In addition, despite the apparent obviousness of replacing acetylene with calcium carbide, there are very few descriptions of real, efficient synthetic procedures in the literature. Therefore, it would seem that the simple replacement of acetylene with calcium carbide in practice results in complicated task, because, as it turned out, not all the reactions implemented for acetylene can, in principle, be realized for calcium carbide.

The described above novelty in this area should be discussed separately. The possibility of using calcium carbide directly, skipping the step of gaseous acetylene release, can be

considered as a promising technology in the chemical industry. Currently, all the produced calcium carbide is hydrolyzed to collect acetylene for further use. The hydrolysis of calcium carbide and capture of gaseous acetylene is a technically complicated and expensive processes. The released acetylene can explode, polymerize at elevated temperatures and pressures (acetone is added to cylinders with acetylene, which acts as a stabilizer, respectively, when using acetylene from cylinders, it must first be cleaned of acetone). Therefore, there is a certain number of technical difficulties associated with the use of gaseous acetylene, its transportation, storage and handling. All these additional steps lead to increased costs. The direct use of acetylene unit from calcium carbide, skipping the step of gaseous acetylene collection, simplifies and reduces the cost of production, since the calcium carbide is non-flammable, non-explosive, easy to transport, and does not require expensive gas equipment. Thus, the present work can be considered as the first step towards the direct use of calcium carbide instead of acetylene in industrial processes. Despite the apparent simplicity and obviousness of replacing acetylene with calcium carbide, this has not yet been implemented in wide practice.

Calcium carbide as a unique source of acetylene unit. As found in the course of this study, calcium carbide can be involved into reactions that are not available for gaseous acetylene. The works described in this field are completely original, and have not been previously presented. These works primarily include the developed approaches to the preparation of ^{13}C and D labeled compounds. This approach is based on the use of pre-labeled ^{13}C calcium carbide or the use of deuterium oxide to hydrolyze calcium carbide. In the case of carbon label, the calcium carbide transfers label completely, respectively, both labeled carbon atoms pass into an organic co-reagent with quantitative isotopic purity. This route is very convenient and passes in one stage. The original labeled calcium carbide is easily obtained in an oven by heating calcium metal with commercially available labeled carbon. Another label that can be introduced into molecules using calcium carbide is deuterium. Deuterium oxide can be used for calcium carbide hydrolysis instead of water. The released dideuteroacetylene is involved into transformations, which is not suitable for acetylene gas with the retention of deuterium atoms in the final products. It should be noted that in the case of acetylene produced from hydrocarbons, such transformations are not available, and therefore the studies described here are new.

Yet another unique direction of the work is the use of calcium carbide as a source of high-purity carbon. Carbon can be obtained from calcium carbide by heating in the presence of oxidants such as chlorine. As a result, unstable dichloroacetylene releases, which rapidly

decomposes to form carbonaceous material. If a metal salt is first added to calcium carbide, then the metal salt will be reduced by the resulting carbon. Further, metal particles will “burn through” the carbonaceous substrate and, thereby, will be firmly fixed in it. The "metals on carbon" thus obtained have shown promising catalytic activity in selective hydrogenation and cross-coupling reactions. This reaction is also fundamentally new, not previously described in the chemistry of acetylene.

When calcium carbide is hydrolyzed, a large amount of calcium carbide residue, calcium hydroxide, is formed. The lack of possibilities to efficiently utilize carbide sludge largely predetermined the limits of calcium carbide production. Considering the sludge as a waste of the chemical industry with subsequent disposal at landfills can be considered as an unsuccessful approach today. This approach results in the main idea of research in this field: the key value of efficiency of a work is the amount of sludge that was maximally involved in any process, and the properties of the final products are often not studied. In this work, a fundamentally new ideology was proposed: carbide sludge was considered not as a waste product of chemical industry, but as a promising agent in other areas, that may not be related to chemistry. This approach is fundamentally different from the previously described one in that the key value is not the amount of sludge disposed of, but the final properties of sludge-based materials. That is, the main idea assumed even a lower ratio of sludge utilization, but improved properties of materials based on it. This will create a demand for final materials, and, therefore, will solve the problem of sludge disposal. The possibility of practical implementation was demonstrated on the example of obtaining new composite materials based on carbide sludge with improved properties.

An alternative use of carbide sludge is to extract hydrogen from it. Heating a mixture of calcium metal with carbide sludge results in quantitative release of hydrogen gas and the formation of calcium oxide as a by-product. The resulting hydrogen can be used as a fuel or in the chemical industry, and calcium oxide as a starting agent in the synthesis of calcium carbide. Both proposed directions for the processing of carbide sludge have not been described previously.

Of course, a wide scope of possible applications of calcium carbide, including the production of industrially significant products, requires improvements in the manufacturing of the calcium carbide. Within the framework of this direction, in this work, for the first time, an approach was developed based on the use of carbon waste as a raw material for the production

of calcium carbide: pyrolysis products of municipal solid waste, cation exchange resins, biomass left-overs, and others.

The practical significance of the work. The practical value of the work is as follows:

- the developed synthetic procedures for the synthesis of vinyl derivatives can be used in production, since their scalability was shown. Vinyl derivatives directly find their wide application as monomers;

- obtained and studied catalysts based on various metals deposited on the calcium carbide-derived carbon can find their application in industrially significant processes of selective semihydrogenation of alkynes and acetylene, which is an essential process, e.g., in ethylene purification;

- the developed route for the production of acetaldehyde (a large-scale agent of current chemical industry) can also be used in industry, replacing the standard methods of production from acetylene and ethylene;

- the proposed approaches to the synthesis of calcium carbide from various carbon-containing wastes, of course, should find their application in industry in the production of calcium carbide, since they solve several crucial problems at once: search for starting carbon materials for the synthesis of calcium carbide, utilization of multilayer wastes, decreasing of carbon dioxide emission, significant amount of which is released into the environment during coal mining in one way or another;

- the incorporation of ^{13}C and D labels using calcium carbide into organic molecules is an efficient and convenient procedure that allows to introduce ^{13}C and/or D labels;

- carbide sludge can be used as a filler in composite materials with various polymer matrices;

- carbide sludge can be used as a source of hydrogen, when it is heated with various active metals. When the sludge with calcium metal is heated, in addition to valuable hydrogen, calcium oxide is formed, which is fully suitable for the synthesis of calcium carbide.

Statements to be defended:

- Synthesis of vinyl derivatives using calcium carbide as a source of acetylene.
- Synthesis of ^{13}C and D labeled compounds in reactions with calcium carbide.
- Preparation of metal on carbon catalysts from calcium carbide.
- Synthesis of acetaldehyde using calcium carbide as a supplier of CC unit.
- Preparation a series of heterocyclic compounds from calcium carbide.

- Development of a strategy for obtaining calcium carbide from various carbon wastes.
- Hydrogen production from calcium carbide residue.
- Creation of new composite materials based on carbide sludge and studying their properties.

Methodology and research methods. The modern methodology of organic synthesis was used in the course of this work. The described chemical transformations were stimulated thermally, catalytically, and electrochemically. Reactions were monitored by TLC, ^1H NMR spectroscopy, and gas chromatography-mass spectrometry. Product yields were determined gravimetrically, volumetrically, thermogravimetrically, and also by ^1H NMR spectroscopy. The structures of compounds were estimated using NMR method, high-resolution mass spectrometry, elemental analysis, and X-ray diffraction analysis of single crystals. The purity of compounds obtained was determined by NMR and gas chromatography-mass spectrometry.

The degree of reliability of the obtained results. The reliability of the results obtained is confirmed by the use of modern methods for the synthesis and analysis of compounds, as well as the reproducibility of the described procedures. Structural studies were carried out using optimal set of physicochemical methods. All the reactions described were reproduced at least three times, all the procedures were systematically checked. The mechanisms of many processes were studied with the determination of intermediates using experimental and computational methods. Each reaction was carried out for several substrates, including various classes. The scientific results obtained in the course of the work were published as scientific paper containing experimental procedures that were successfully reproduced by colleagues from other research teams, followed by citation of the original papers.

Approbation of research work. The main results of the work were presented at international and all-Russian conferences in the form of oral and plenary reports: the Fourth Interdisciplinary Symposium on Medical, Organic and Biological Chemistry and Pharmaceutics (Novy Svet, Crimea, RF, 2018); IUPAC International Conference on Green Chemistry, (Bangkok, Thailand, 2018); The Fifth International Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, RF, 2019); IX All-Russian scientific conference with international participation and the school of young scientists «Chemistry and technology of natural sources» (Syktyvkar, RF, 2019); XVI International Scientific and Practical Conference «New Polymer Composite Materials» (Nalchik, RF, 2020); KOST, All-Russian Congress on the Chemistry of Heterocyclic Compounds (Sochi, RF, 2021); XVII International Scientific and Practical Conference «New Polymer Composite Materials» (Nalchik, RF, 2021); XVIII International

Scientific and Practical Conference «New Polymer Composite Materials» (Nalchik, RF, 2022); The Sixth International Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, RF, 2022); XXVI All-Russian Conference of Young Chemists (Nizhny Novgorod, RF, 2023).

Publications on the dissertation. The results of the research were published in 34 papers (including 8 reviews) on the topic of dissertation in international peer-reviewed journals indexed by the Scopus and Web of Science databases, as well as recommended by the Higher Attestation Commission.

Personal contribution of the author. The author was directly involved in conducting experiments, determining the directions of research, processing, analysing the results and summarizing. All the conclusions made in the work are based on the results obtained by the author personally or with his participation. Under the guidance of the author on the topic of this work, two qualifying works were prepared and defended. Separate parts of the work were carried out with the support of the Russian Science Foundation: 21-03-20003, 16-13-10301; RFBR 19-29-08020, as well as the project of St. Petersburg State University Pure ID: 62227727.

2. MAIN CONTENT OF THE REPORT

This report presents results in two key areas of the work. The first direction was the development of an atom-economical approach to compounds of various classes involving calcium carbide (Figure 1, left side) to build carbon-neutral cycle [1]. These works demonstrated the potential of calcium carbide as a synthetic agent for organic synthesis [2, 3] and demonstrated its capabilities in the selected reactions in comparison with gaseous acetylene [4] and ethylene [5]. Additional methodologies were developed for the production of industrially important *O,S,N*-vinyl derivatives [6], vinyl monomers [7], heterocycles [8], and acetaldehyde [9]. The other part of this report includes the use of calcium carbide as a precursor of complex metal-containing catalysts, which were efficiently used in the selective semi-hydrogenation of alkynes. All the chapters from this part were connected by the idea of the possibility of using calcium carbide in organic chemistry, the limits of applicability of this reagent, the scope of processes and approaches in which calcium carbide could replace gaseous acetylene or act as a unique reaction component. Of course, the active use of calcium carbide, including in industrially significant processes, requires the improvement of approaches to the synthesis of calcium carbide (Figure 1, right side), since current industrial technology for its production is very energy-intensive, because the synthesis proceeds at 2200 °C. In this part of the work, it was shown that a series of improvements are possible both in the process of obtaining calcium carbide in order to reduce its cost, and in the effective use of a by-product of calcium carbide production – calcium carbide residue.

Both areas of work are connected to each other and cannot be considered separately. On the one hand, the development of atom-economical approaches to the synthesis of organic compounds is due to the availability of renewable sources for the synthesis of calcium carbide. On the other hand, a wide range of procedures for obtaining key agents of the chemical industry creates an increased demand for calcium carbide, which leads to the need for optimization work to obtain calcium carbide in order to reduce its final cost. Moreover, the final cost in this case will be determined not only and not so much by the reaction yield and synthesis temperature, but by the possibility of carrying out this process in a sustainable manner, that is, in a cyclic and waste-free approach.

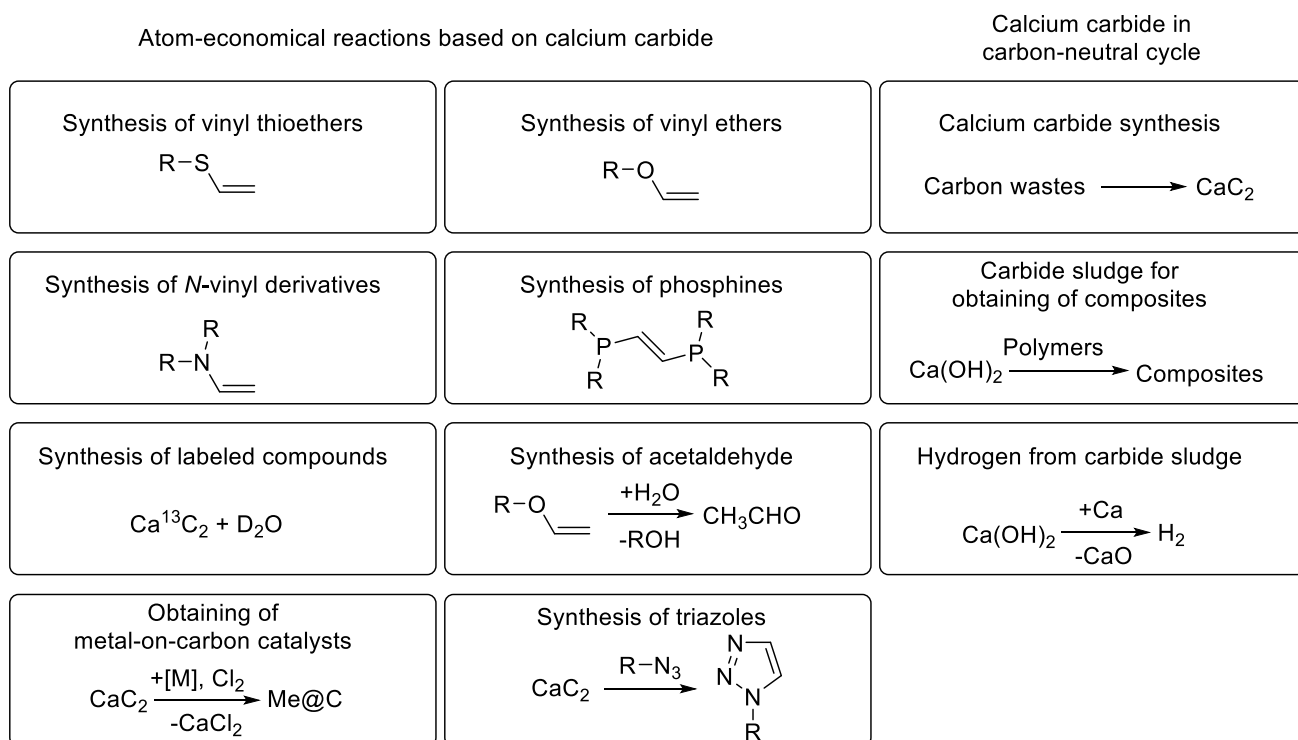


Figure 1. Calcium carbide in atom-economical transformations (left) and construction of a carbon-neutral cycle (right)

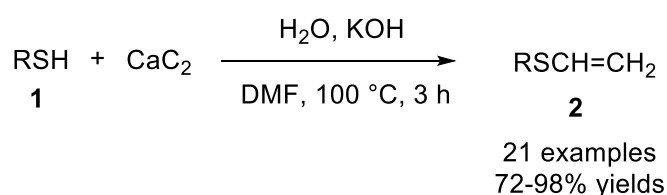
2.1. Atom-economical reactions based on calcium carbide

2.1.1. Synthesis of thiovinyl ethers and thioethenes

An important task of modern organic chemistry is the preparation of vinyl thioethers, which are convenient substrates for incorporation of functional groups with sulfur atom into polymer molecules. Vinyl thioethers can be synthesized from acetylene and thiols by hydrothiolation reaction (so-called thiol-yne reaction). The procedure requires high-pressure acetylene equipment (10–50 bar) for super basic conditions; therefore, this approach has not been widely used in a laboratory practice. To develop an alternative way, calcium carbide was used as a source of acetylene. It was found that calcium carbide in the presence of a base reacted with thiols **1** to form the corresponding thioethers **2** (Scheme 1) [10, 11, 12].

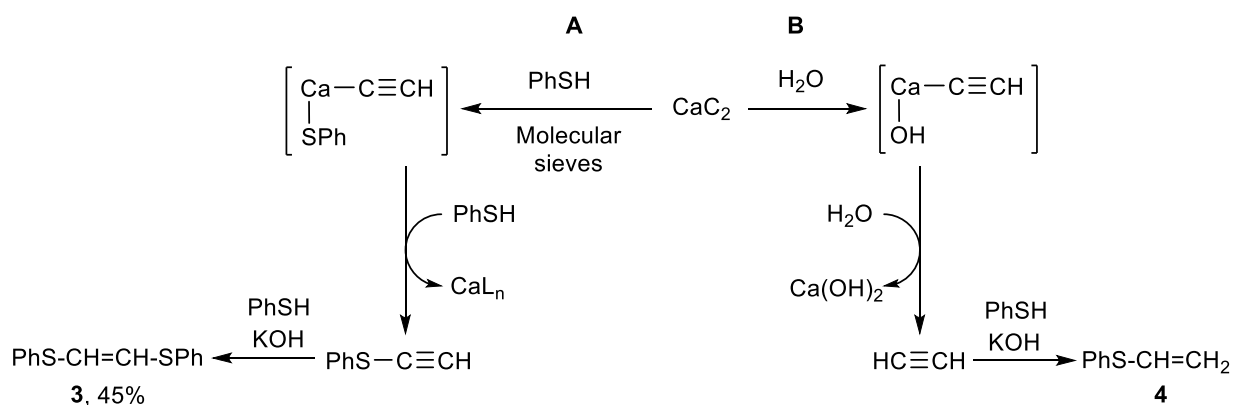
Next, this reaction was optimized varying the temperature, time, solvent, and the ratio of reagents and additives. The optimal conditions for the reaction turned out to be the following: 100 °C, 3 hours, DMF as a solvent, KOH as an additive. The addition of water in a stoichiometric amount promoted the reaction. It should be noted that after addition all the components (water was introduced last), the reaction did not start at room temperature, since calcium carbide was solvated by DMF and hydrolysis was complicated. When the reaction vial was placed in a hot bath, the reaction rate increased sharply and evolution of a gaseous product was observed. Acetylene, as a hydrocarbon, has good solubility in most organic

solvents, including DMF. Thus, it was possible to record the ^1H and ^{13}C spectrum of gaseous acetylene in $\text{DMSO-}d_6$ after a short bubbling of gaseous acetylene through an NMR ampoule with the solvent. Standard number of scans was enough to collect the spectrum. A solution of acetylene in DMSO turned out to be stable and could be stored for a certain time. Due to the good solubility of acetylene in polar solvents, as well as the constant consumption of acetylene and its conversion into the target product, the pressure increased slightly during the reaction, and at the end of the process it was practically equal to atmospheric pressure. After optimization the thiovinylation reaction, the other thiols were tested (Scheme 1). As a result, a wide scope of vinyl thioethers was obtained.



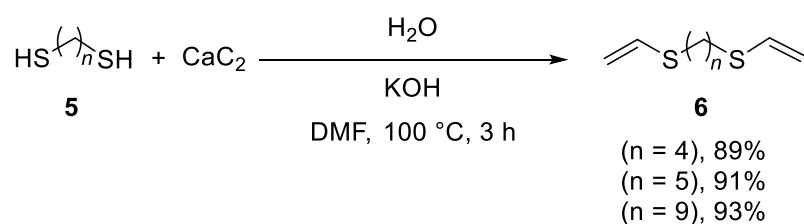
Scheme 1. The reaction of thiols with calcium carbide

The mechanism of this process is not determined: the reaction can take place as a result of the release of gaseous acetylene; or C_2 unit from calcium carbide can be directly incorporated into the final products. To clarify the details of the mechanism, the reaction was carried out in the absence of water. For this study, the dry solvent was used in the presence of molecular sieves. As a result, 1,2-bis(phenylsulfanyl)ethene (**3**) in 45% yield (GC-MS) was isolated. No formation of phenyl vinyl sulfide (**4**) was observed. Probably, in this case (Scheme 2; route A), the reaction of calcium carbide with the thiol involved the formation of phenylethynyl sulfide, followed by hydrothiolation with another molecule of the thiol, which is a known step. In the presence of water, the reaction occurred after acetylene gas release (Scheme 2, route B).



Scheme 2. Plausible mechanism of calcium carbide reaction with thiols in the absence of water (A); and in the presence of water (B)

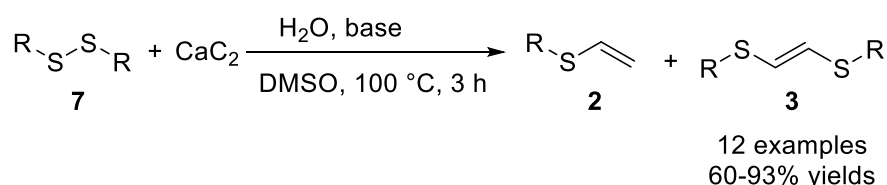
When dithiols **5** were used instead of thiols, the nucleophilic addition proceeded in a similar way with the formation of the corresponding divinyl thioethers **6**, which was shown in a series of examples (Scheme 3) [13].



Scheme 3. Reaction of calcium carbide with dithiols

2.1.2. The reaction of calcium carbide with disulfides

Thiols are very inconvenient substrates in organic synthesis, because, firstly, they are easily oxidized to form the corresponding disulfides, and, secondly, they have an extremely unpleasant odour and high toxicity. It was proposed to synthesize vinyl thioethers **2** from calcium carbide and disulfides **7** instead of thiols. Surprisingly, not only vinyl thioethers **2** were obtained as a result of the reaction. *Bis*(thio)ethenes **3** also turned out to be among the reaction products. Both vinyl thioethers and thioethenes can be obtained in good yields after a simple isolation procedure. The reaction occurred under mild conditions in a screw tube. Apparently, the cleavage of S–S bond occurred precisely under basic conditions, and the resulting nucleophiles were attached to triple acetylenic bond from calcium carbide, followed by the formation of vinyl sulfides. On the other hand, it is also possible to introduce acetylene unit into S–S bond in disulfide, which begins with the formation of an ethynylthio derivative, to which one more thiol molecule is added in the second step. Varying the disulfide/carbide ratio, it turned out to be possible to control the formation of the major product (Scheme 4). For the most substrates, it was possible to achieve high selectivity (the formation of one product), for challenging substrates the ratio of products varied from 1:1 to 1:3 [14].

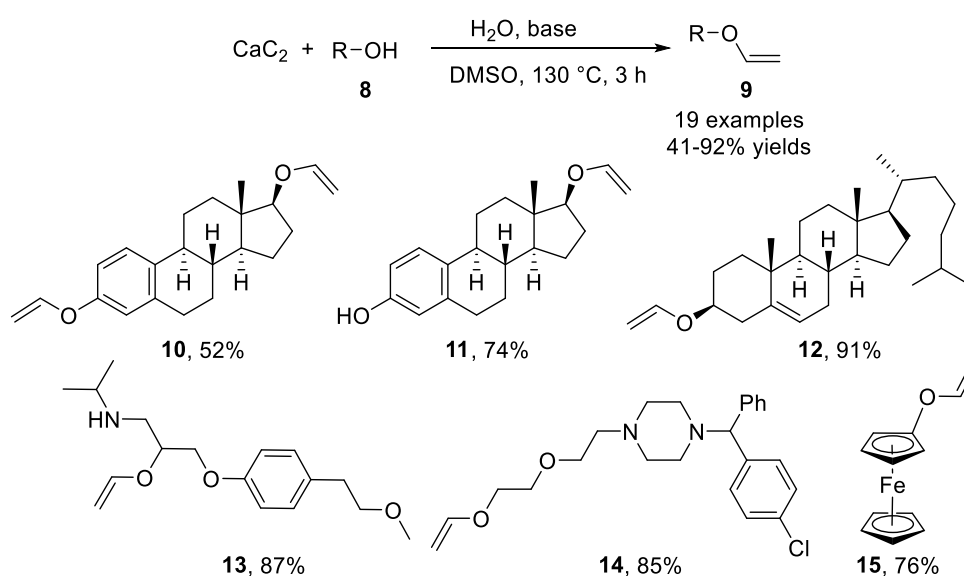


Scheme 4. Reaction of calcium carbide with disulfides

2.1.3. Synthesis of vinyl ethers

Vinyl ethers are of great importance in modern chemistry, since many of them are large-scale products of chemical industry (e.g., isobutyl vinyl ether). Despite the fact that the routes to the synthesis of in-demand vinyl ethers are quite diverse, it is worth noting that the industrial

way is based on gaseous acetylene. It is also worth mentioning that the current technologies for the manufacturing of vinyl ethers are not available in open access or patented, therefore, during the period of active import substitution, it is fundamentally important to develop an alternative approach to their synthesis. In this work, calcium carbide was used as a source of acetylene. After varying the conditions and several stages of optimization, it was possible to obtain a series of vinyl ethers **9** from the corresponding alcohols **8** (Scheme 5) [15, 16].

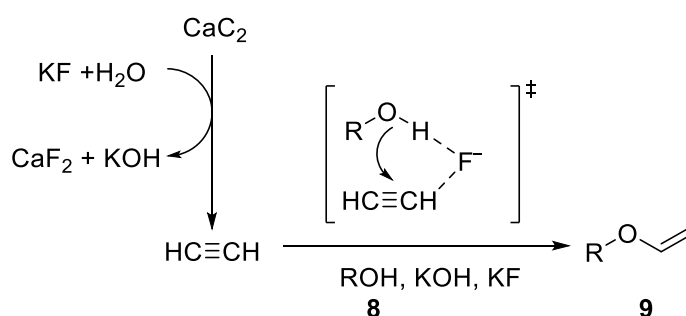


Scheme 5. Synthesis of vinyl ethers using calcium carbide as a source of acetylene

Vinylation of aliphatic and cyclic alcohols was successful and the corresponding vinyl ethers **9** were obtained in more than 80% yields. Aromatic alcohols, and especially alcohols with electron-withdrawing groups in aromatic ring, reacted much worse, and the corresponding vinyl ethers were isolated in average and moderate yields of at least 41%. On the one hand, low yields can stimulate further research in this direction, and on the other hand, such a difference in reactivity makes it possible to selectively introduce the vinyl function into complex molecules with two or more OH-groups. In addition, the efficiency of vinylation with calcium carbide was improved carrying out the reaction in the presence of potassium fluoride as an additive. Potassium fluoride in DMSO is a superbases, which enables of taking a proton well from alcohol molecules with weak acidity. Since the procedure worked out on simple substrates, in the course of the work, it was possible to select the conditions for the vinylation of challenging molecules, including those with high biological activity, and active substances of current drugs. Using this approach, estradiol divinyl ether (**10**) was obtained, and in the absence of potassium fluoride, the monovinyl ether (**11**). The structure of the ethers was determined and confirmed by two-dimensional NMR spectroscopy: HMBC, NOESY and X-ray diffraction analysis.

Treatment of cholesterol with CaC_2 resulted in the vinylated product **12** in an excellent 91% yield. To further explore the possibilities of late-stage functionalization of complex molecules, vinyl ethers of metoprolol **13** (metoprolol is a selective β_1 receptor blocker; available under the trade mark Lopressor[®]) were prepared in 87% yield and good 5:1 selectivity between *O*-vinyl product and *N*-vinyl product; hydroxyzine (a tranquilizer sold as Atarax[®]) (**14**) in 85% yield and ferrocenol (**15**) in 76% yield. The structures of the final compounds were confirmed by NMR spectra: HMBC, HMQC and NOESY.

The mechanism of vinylation in the presence of potassium fluoride deserves special discussion. At the first step, acetylene is formed as a result of the hydrolysis of calcium carbide with water (Scheme 6). Then the nucleophilic addition of the hydroxyl group to triple bond is further facilitated by the formation of an intermediate complex, which includes fluoride anion. The formation of complexes and clusters of halide anions with acetylene is highlighted in literature, and hydrogen bonds between the fluoride anion and the relatively acidic acetylenic proton are also expected in aprotic media. The interaction of F^- with alcohols was also described in literature, which was used in sensors. In this case, the intermediate complex will pre-activate the substrates in the direction of the desired addition reaction (Scheme 6), as well as increase the reactivity due to electron density delocalization. If the assumption is correct, then the less electronegative and larger halogen atoms (Cl^- , Br^- and I^-) can also show a similar effect, although to a lesser extent. Indeed, the observed experimental data were consistent with the proposed mechanism.



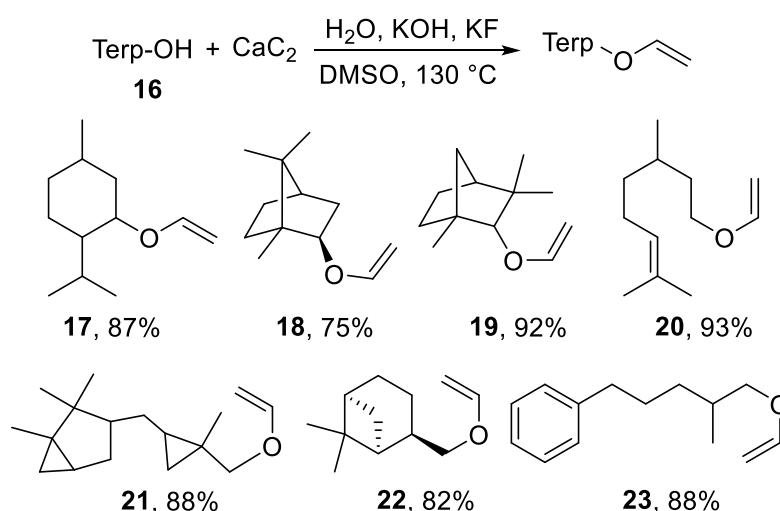
Scheme 6. Proposed mechanism of participation of potassium fluoride in the vinylation of alcohols with calcium carbide

Next, a series of theoretical calculations was performed at the CCSD(T)/6-311++G(d,p) level, taking into account the influence of the solvent, to find out the nature of the observed activation effect of fluoride anion. The direct reaction of an alcohol with acetylenic triple bond requires overcoming a rather high activation barrier $\Delta E^\ddagger = 48.6$ kcal/mol. Theoretical calculations shown that both the alcohol and acetylene are indeed coordinated with fluoride anion. Wherein hydrogen bonding of acetylenic proton with hydroxyl group leads to the

formation of the linear intermediate complex. Further calculations revealed two possible routes: 1) the reaction with fluoride anion remaining coordinated with the acetylenic proton; and 2) the reaction of fluoride anion with OH-group. In the first case, the activation barrier of the transformation reached $\Delta E^\ddagger = 55.4$ kcal/mol, which reflects an increase in the negative charge of alkyne unit, which prevents nucleophilic addition. It is noteworthy that the hydrogen bond between OH-group and fluoride anion significantly reduced the activation barrier of the transformation to $\Delta E^\ddagger = 33.3$ kcal/mol. The overall process was exothermic at $\Delta E = -27.3$ kcal/mol. The same conclusions were made after analysis of energy surfaces ΔH and ΔG , as well as in calculations at other levels of theory. Theoretical modeling of the process with the participation of Cl^- instead of F^- was also carried out, as a result of which the calculated energy barrier of the transformation $\Delta E^\ddagger = 37.1$ kcal/mol was found. The results corresponded the experimental data, where the activation effect of chloride anion was noticeably smaller than that of fluoride anion. Of course, a computational study is a model and may have some accuracy limitations. However, the obtained calculated data clearly confirm the advantage of F^- -mediated addition of alcohols to acetylene.

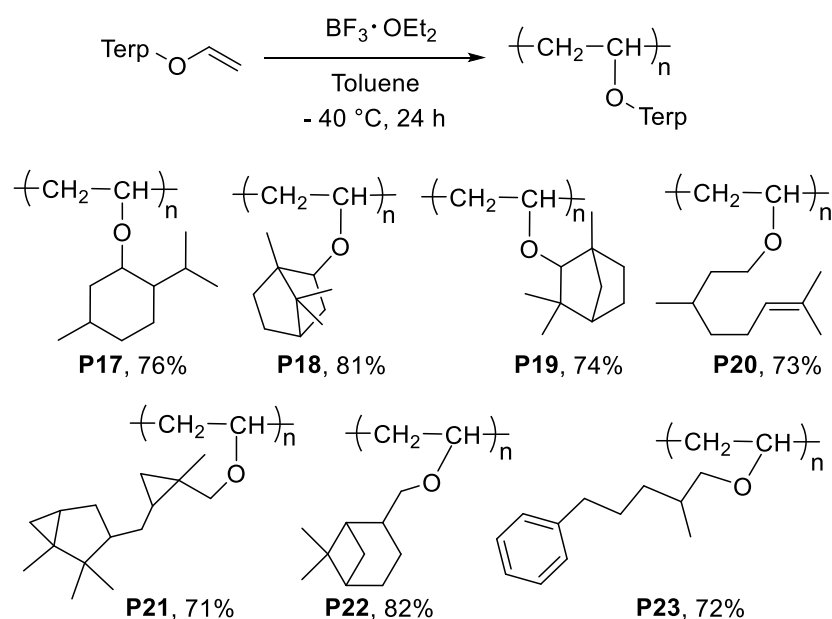
2.1.4. Vinylation of terpenols as an efficient route to chemically disassembled polymers

Modification of natural compounds according to incorporation of a new double bond is a promising approach, since it allows to obtain monomers from natural substrates. Using standard polymerization procedures, the resulting monomers can be converted to the corresponding polymers. Since the polymers contain natural units, they are, probably, may decompose to form non-toxic products. To test this hypothesis, vinyl ethers of menthol (**17**), (-)-borneol (**18**), fenchol (**19**), citronellol (**20**), javanol (**21**), *cis*-mirtanol (**22**), and rosafen (**23**) were obtained (Scheme 7) [17]. The initial alcohols **16** are extracted from biomass and do not contain a double bond, with the exception of citronellol. Citronellol was added to the studies because it was necessary to determine the tolerance of double bond-containing substrates in the incorporation of another double bond. The reaction was also tested on rosafen, which is not structurally terpene, but isolated from biomass, to demonstrate the versatility of the methodology.



Scheme 7. Modification of natural alcohols with calcium carbide

According to the cationic polymerization procedure, the corresponding polymers (**P17-P23**) were obtained in 71-81% yields (Scheme 8). The resulting polymers were solid or liquid, depending on the nature of the initial ethers. The polymeric nature of the products was confirmed by NMR and GPC. DSC and TGA measurements were also carried out. As it turned out from the performed studies, the polymers were amorphous, and the decomposition temperature was about 300 °C.



Scheme 8. Polymerization of vinyl ethers of natural alcohols

The next stage of the work consisted in disassembling the synthesized polymers by means of pyrolysis at various temperatures in order to elucidate the nature of the products. Pyrolysis was carried out in two ways: analytical - in this case, a sample weighing several milligrams was placed in a pyrolyzer connected to a GC-MS tandem; and laboratory - in this case, a sample in an amount of more than 100 mg was placed in a quartz tube, which was

then heated in a tube oven, followed by capture of gaseous products. After the pyrolysis, the following components were identified (Table 1, experiments carried out in a quartz tube are given in a separate line marked “tube”).

Table 1. Pyrolytic decomposition data of polymers based on natural alcohols

Polymer	T, °C	Alcohol, %	Aldehyde, %	Ketone, %	Total, %
P17	350	87	-	8	95
	400	73	-	20	93
	tube	73	-	10	83
P18	450	37	-	59	96
	tube	36	-	47	83
P19	400	25	-	44	69
	450	26	-	52	78
P20	300	76	10	-	86
	350	66	27	-	93
P21	400	52	35	-	87
	300	86	3	-	89
P22	350	67	21	-	88
	tube	53	4	-	57
	300	56	44	-	100
P23	350	48	37	-	85
	400	48	35	-	83
	450	37	39	-	76

Pyrolysis occurred rapidly and resulted in the formation of a liquid phase, which was collected and analyzed using NMR and GC-MS. The composition of each mixture after pyrolysis depended on the temperature, and the total amounts of the products reached 100%, which is a very promising result in the processing of polymers. In general, the composition of product mixtures was the same for both analytical and laboratory experiments. In the case of polyvinylmenthol (**P17**) pyrolysis, the main products were menthol, menthone, and squalene. The yield of the initial alcohol and squalene decreased with increasing temperature, while the yield of the corresponding ketone increased. When pyrolysis occurred in a tube, alcohol was also the main product, which was confirmed by NMR spectra. The main products of polyvinylborneol (**P18**) pyrolysis were borneol, camphor, and toluene. The yield of toluene in the mixture decreased with an increase in the pyrolysis temperature, while the yields of borneol and camphor increased. Under optimal pyrolysis conditions, mainly alcohol and ketone were formed, and the main signals of alcohol were observed in the ^1H and ^{13}C NMR spectra, while the signals of toluene could not be detected. During the pyrolysis of polyvinylphenchol (**P19**), in contrast to the other polymers, a large amount of acetaldehyde was formed, especially at low temperatures. When the temperature was increased to 300 °C, the polymer was mainly converted into fenchone and the initial alcohol, and the yields of both products increased significantly with increasing temperature. Pyrolysis of polyvinylcitronellol (**P20**) resulted in a smaller amount of main products (only citronellol and citronellal), while the yield of alcohol

decreased with increasing temperature, while the yield of aldehyde increased. The pyrolysis of polyvinyl javanol (**P21**) occurred mainly with the formation of javanol, while the yields of the corresponding aldehyde and other products were much lower. Pyrolysis of polyvinylmyrtanol (**P22**) resulted in mirtanol, mirtanal and toluene. At the same time, the yield of alcohol, aldehyde, and toluene decreased with increasing temperature, while the amount of products increased (many products were obtained with a yield of 5% or less). During the pyrolysis, myrtanol (53%) was mainly formed in a tube. Interestingly, pyrolysis of polyvinylrosafen (**P23**) resulted in initial rosafen and the corresponding aldehyde at 300 °C. As the pyrolysis temperature increased, the yield of alcohol decreased.

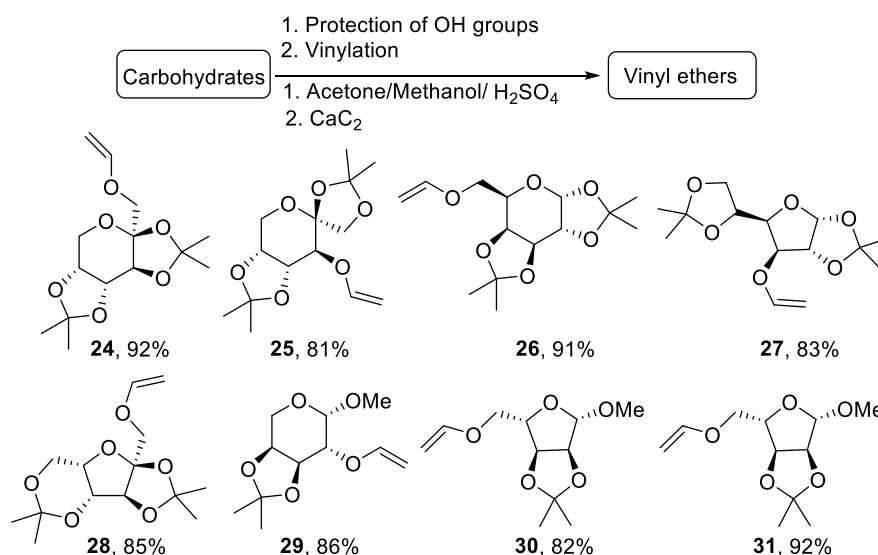
Thus, the main products of polymer pyrolysis were the corresponding alcohol and aldehyde/ketone, depending on whether the alcohol was primary or secondary (Table 1). The liquid fraction obtained without any purification and treatment was hydrogenated at the next step, since it is difficult to work with mixtures. The borneol/camphor system was chosen because the expected product of camphor hydrogenation should be borneol and isoborneol in the form of a mixture in a ratio of 1:4. Comparing the ratio of borneol/isoborneol in the mixture according to NMR spectra, it was found that sodium borohydride selectively and quantitatively reduces camphor to the corresponding alcohol without interaction with the initial borneol. According to GC-MS data, no camphor was found in the reaction mixture. Thus, after the disassembling of the polymer, only the initial alcohols, borneol and isoborneol, remained in the mixture; so, re-vinylation was possible. Both alcohols can be vinyolated under the same conditions, which gives the same bornyl vinyl ether (**18**) when treated with calcium carbide. To check the complete sequence of cyclic assembling-disassembling, a sample of polyvinylmenthol (**P17**) was subjected to pyrolysis, the liquid reaction mixture was collected, reduced with sodium borohydride, vinyolated with calcium carbide, and polymerized again. The same polymer was isolated and characterized using standard NMR and GPC techniques.

In conclusion, chemically disassembled polymers based on natural alcohols were obtained using calcium carbide as a vinyolating agent. Pyrolysis of the polymers obtained, followed by hydrogenation, led to the initial alcohol, from which polymers identical to the original ones could again be obtained.

2.1.5. Synthesis of O-vinyl ethers of carbohydrate derivatives

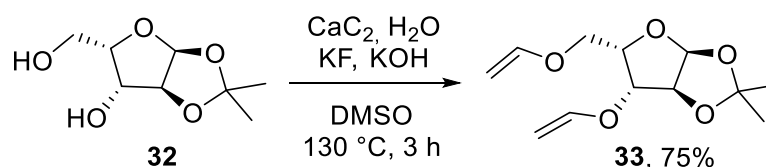
Calcium carbide was efficiently used as an alternative vinyolating agent for the production of monovinyl ethers. To expand the synthetic possibilities, one, two, and four hydroxyl groups were vinyolated using carbohydrates as an example [18]. The optimization steps were carried

out with D-(-)-fructose, the four OH-groups of which were previously protected using the acetone/sulfuric acid system. As a result of optimization, it was possible to achieve good yield of the desired vinyl ether of 92%. As in the case of vinyl ethers, the reaction required a double excess of calcium carbide, potassium hydroxide, potassium fluoride and DMSO. Using optimized conditions, a series of vinyl ethers were synthesized (Scheme 9). For the vinylation of carbohydrates containing even and odd number of hydroxyl groups, various methods were used. Carbohydrates with odd number of hydroxyl groups (D-(-)-fructose, D-(+)-galactose, D-(+)-glucose, and with L-(-)-sorbose) were protected with isopropylidene groups, leaving one –OH group for reaction with acetylene, resulting in vinyl ethers **24–28**. Carbohydrates with an even number of hydroxyl groups, L-(+)-arabinose, D-(-)-lyxose and D-(-)-ribose, were protected with isopropylidene and methyl group to leave one –OH group for reaction with acetylene, which resulted in vinyl ethers **29–31**. After the reaction, the products were isolated after extraction with hexane in 81–92% isolated yields.



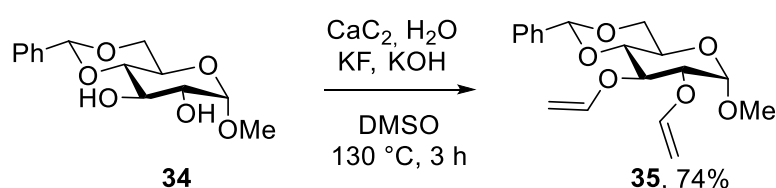
Scheme 9. Modification of carbohydrates with calcium carbide

To assess the possibility of double vinylation, the developed method was applied to 1,2-isopropylidene- α -L-xylofuranose. In this carbohydrate, two hydroxyl groups were protected to give monoacetone **32** and two hydroxyl groups were available for the reaction (Scheme 10). Reaction with calcium carbide in the presence of KF/KOH resulted in divinyl ether **33** in a good 75% yield.



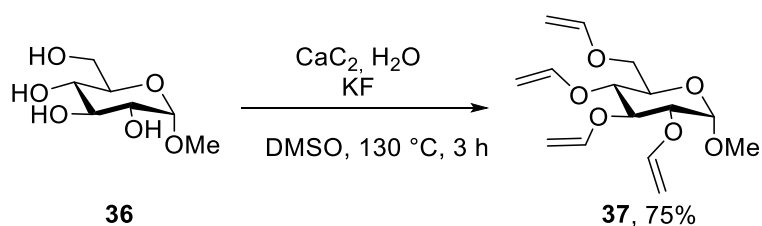
Scheme 10. Modification of two hydroxyl groups in carbohydrates with calcium carbide

In all the cases studied, the isopropylidene protecting groups were completely stable (130 °C, 3 h). To expand the proposed approach, benzylidene protection was also used. Methyl 4,6-*O*-benzylidene- α -D-glucopyranoside (**34**) was obtained from methyl- α -D-glucopyranoside and used as a starting reagent (Scheme 11). In the system developed, double vinylation was successfully carried out and product **35** was isolated in 74% yield. It is interesting that during extraction with hexane, only vinyl ether was dissolved in the organic layer. The presence of at least one –OH group led to the fact that the initial carbohydrates remained in the DMSO/KOH layer. This is an important advantage of the synthetic procedure, which made it possible, regardless of the number of hydroxyl groups present in the initial carbohydrate, to isolate only the desired vinyl ethers with sufficient purity.



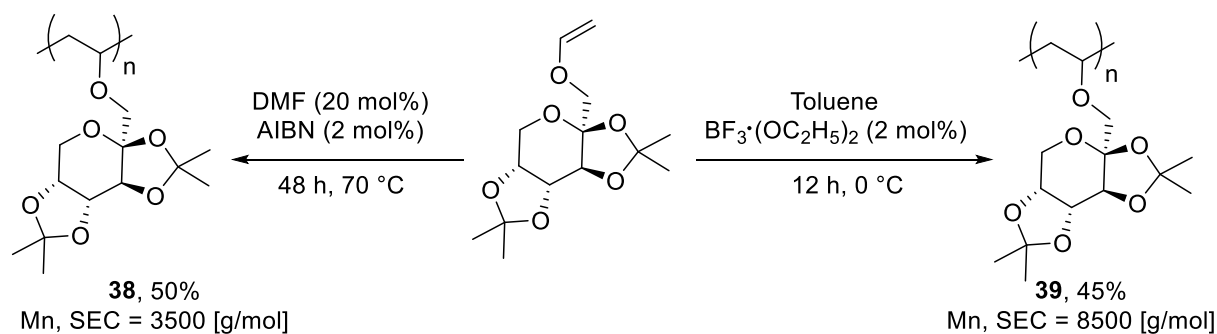
Scheme 11. Vinylation of methyl 4,6-*O*-benzylidene- α -D-glucopyranoside with calcium carbide

The possibility of multiple vinylation of several accessible groups would significantly expand the synthetic potential of calcium carbide. Using methyl- α -D-glucopyranoside (**36**), a one-pot tetravinylation was carried out in the presence of KF. As a result, tetravinyl ether **37** was isolated in 75% yield (Scheme 12). Although small amount of partially vinylated carbohydrates (mono, *bis* and *tris*(vinylated) compounds) were detected in the final mixture, the desired product was successfully isolated using column chromatography. It should be noted that the product yield decreased in the presence of potassium hydroxide and increased in the presence of KF.



Scheme 12. Tetravinylation of methyl- α -D-glucopyranoside with calcium carbide

To demonstrate the possible applications of the resulting vinyl ethers, radical and cationic polymerization was carried. 2,3:4,5-di-*O*-isopropylidene- β -D-fructopyranose (**24**) was chosen as the monomer (Scheme 13). The resulting polymers **38** and **39** were isolated and characterized by NMR and GPC.

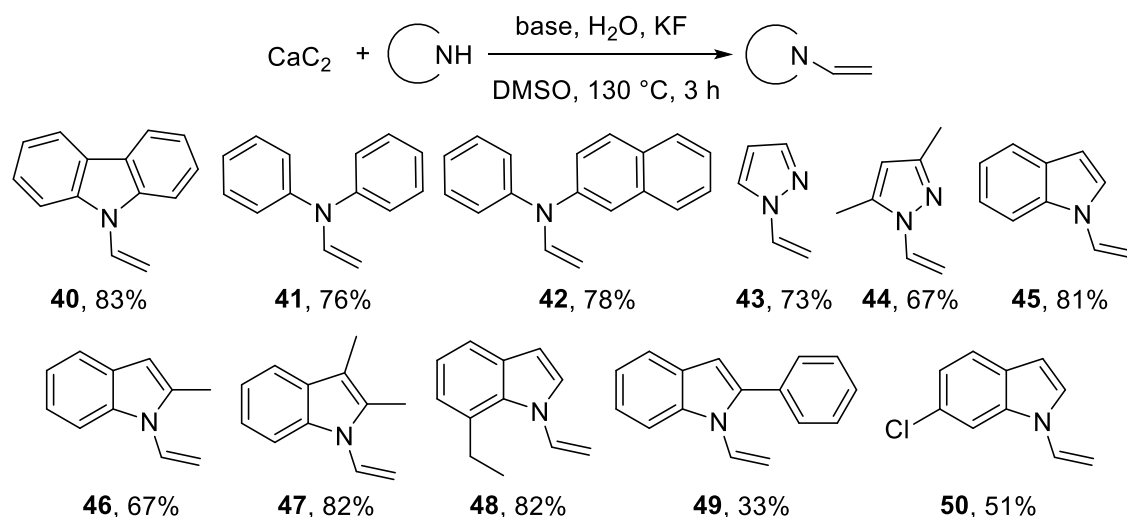


Scheme 13. Polymerization of vinyl ethers of carbohydrates using the fructose-derived monomer as a representative example

Thus, calcium carbide was successfully used to obtain mono-, di-, tetravinyl ethers of carbohydrates, and its use turned out to be appropriate in challenging cases when a lack of acetylene was necessary (selective vinylation of one group).

2.1.6. Synthesis of *N*-vinyl derivatives

Vinylation of NH-group is a challenging task, since many secondary amines are unstable under basic conditions and are can be easily oxidated. Therefore, at the first stage, the modification of the system already formed during the previous stages was carried out to search for optimal conditions using carbazole as a representative example. Further, upon reaching an acceptable yield of vinylcarbazole (**40**), the other substrates were involved in the reaction, including compounds of the other classes (Scheme 14) [19].

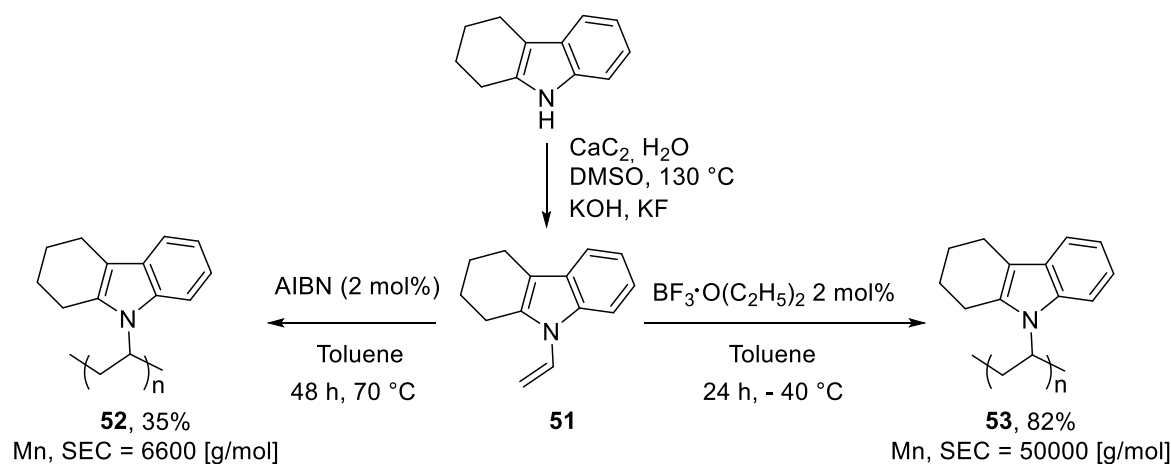


Scheme 14. Synthesis of *N*-vinyl derivatives using calcium carbide

Vinylation of arylamines occurred smoothly with good yields. Vinyl derivatives of aromatic secondary amines **41** and **42**, pyrazoles **43**, **44** and indoles **45-50** were obtained in good yields. The yield strongly depended on the nature of the substituents in the aromatic rings. Electron-donating substituents had a favourable effect on the yield, while electron-withdrawing substituents, especially in the 2nd position, significantly decreased the yield. This

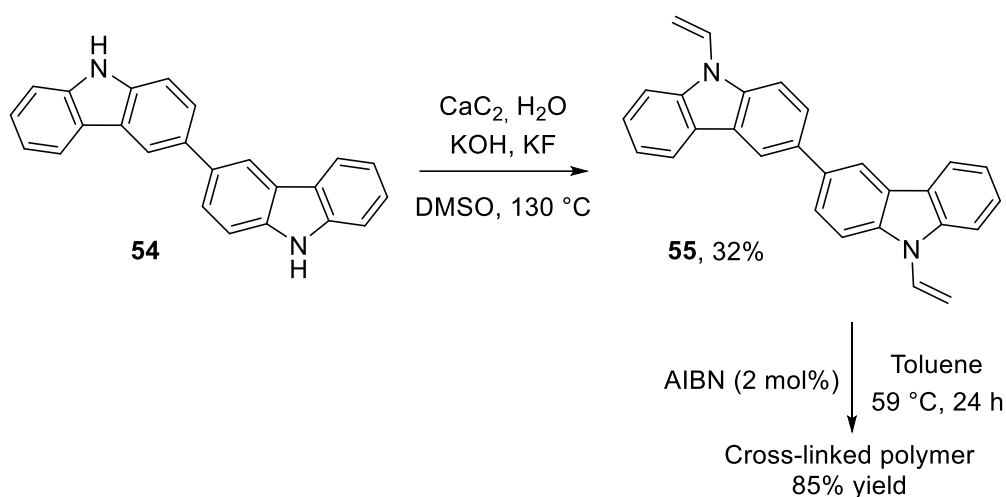
effect is probably related to the delocalization of the negative charge throughout the molecule after proton elimination followed by decrease in the reactivity of the resulting nucleophile. The isolated vinylindoles were sensitive to moisture and air, especially in acidic medium. Typically, devinylation to the original indole was observed with the formation of acetaldehyde.

The synthesis of the corresponding polymers from vinyl derivatives was successfully demonstrated using *N*-vinyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole (**51**) as an example (Scheme 15).



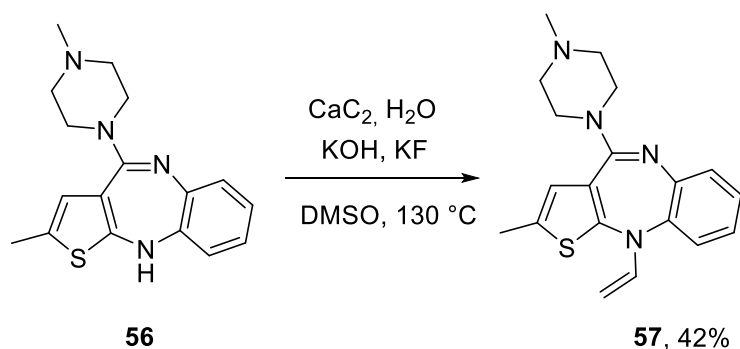
Scheme 15. Polymerization of *N*-vinyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole

Oligomer **52** obtained using a free radical procedure in the presence of AIBN was isolated in low yield and moderate average weight. Changing the type of polymerization to cationic resulted in polymer **53** in 82% yield. Both polymers were reprecipitated with methanol and characterized by NMR and GPC. 3,3'-Bicarbazole (**54**) was chosen as a model substrate for further polymerization experiments due to the promising potential of polyvinylcarbazole in optoelectronics. The introduction of two vinyl groups into one molecule is a challenging task, since the introduction of the second vinyl function can lead to spontaneous polymerization with the formation of cross-linked polymers. Nevertheless, the divinyl derivative of 3,3'-bicarbazole **55** was isolated in 32% yield using the developed method with calcium carbide (Scheme 16). The presence of two vinyl groups in the monomer was confirmed by X-ray diffraction analysis. Polymerization of the *bis*(vinyl) derivative in the presence of the radical initiator AIBN resulted in an insoluble cross-linked polymer in good yield (85%).



Scheme 16. Vinylation of 3,3'-bicarbazole with calcium carbide followed by polymerization of the divinyl product

The developed vinylation technique was successfully used for post-modification of the active substance of the drug - Olanzapine (Zyprexa), which is a thienobenzodiazepine **56** used to treat schizophrenia and bipolar disorder (Scheme 17).

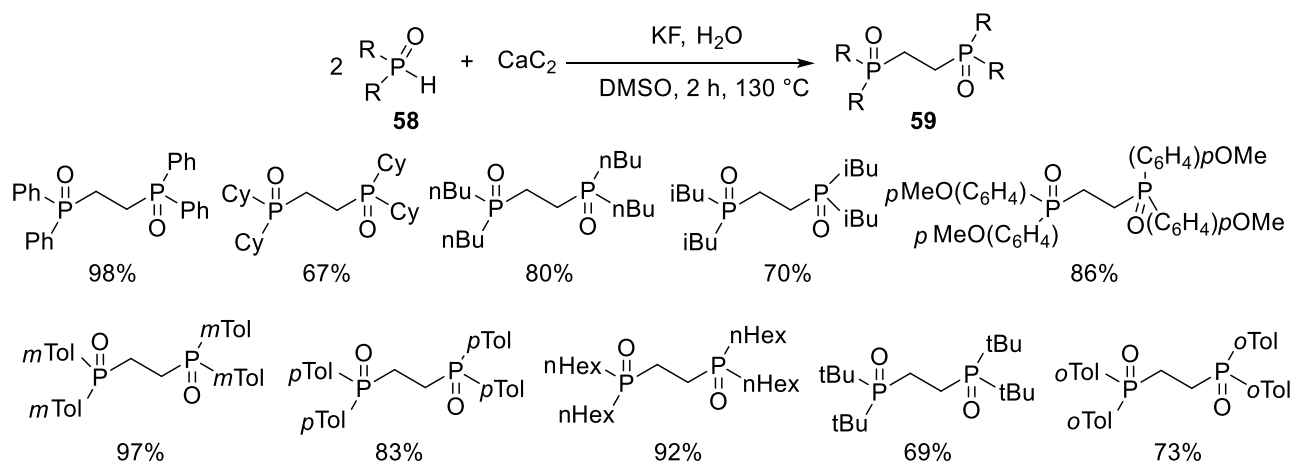


Scheme 17. Calcium carbide in the post-modification of the active substance Olanzapine

The resulting *N*-vinyl derivative **57** was isolated in moderate 42% yield and characterized using the required methods of analysis, including X-ray diffraction analysis.

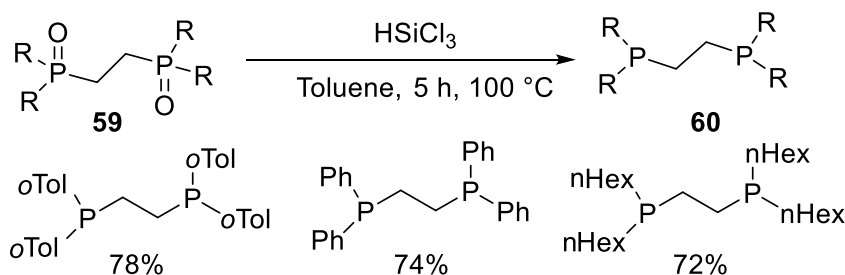
2.1.7. Synthesis of bis(phosphino)ethanes

The successful development of a strategy for the addition of *O,S,N*-nucleophiles to acetylene generated from calcium carbide encouraged to try *P*-nucleophiles, however, as it turned out in practice, the reaction with phosphine oxides **58** did not stop at the step of the vinyl derivative, but proceeded further with the formation of bis(phosphine)ethanes [20]. Process optimization using diphenylphosphine oxide as an example resulted in similar vinylation conditions as for alcohols. Further, the scope of substrates was expanded (Scheme 18).



Scheme 18. The use of calcium carbide in the synthesis of *bis*(phosphine oxide)ethanes

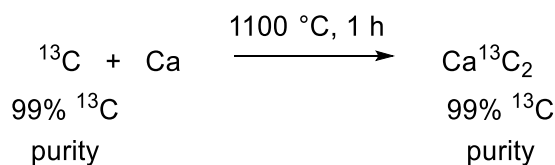
As a result of the optimized procedure, the corresponding *bis*(phosphine oxide)ethanes with various substituents **59** were obtained. Further, the obtained *bis*(derivatives) **59** were hydrogenated to the corresponding phosphines **60** (actively used ligands) according to the previously described standard procedure using HSiCl₃ (Scheme 19). The hydrogenation proceeded smoothly, and the product yields fully corresponded to those described in the literature.



Scheme 19. Hydrogenation of phosphine oxides to phosphines

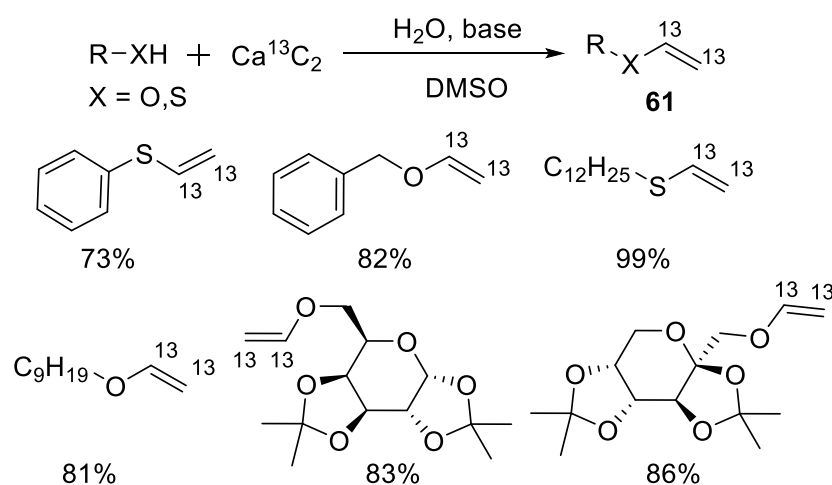
2.1.8. Synthesis of ¹³C and D labeled compounds

Isotopically labeled compounds are in demand and valuable components in organic synthesis, providing specific information. The scope of initial compounds enables to introduce labels is very limited, and the development of approaches for introducing labels using new agents is an urgent task. To introduce ¹³C label into organic compounds, ¹³C-labeled calcium carbide was preliminarily synthesized after heating calcium metal with ¹³C labeled carbon (Scheme 20) [21].



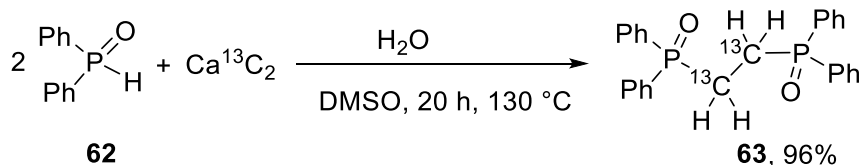
Scheme 20. Synthesis of ¹³C labeled calcium carbide

The synthesis of 10 g of the final product occurred in a quartz tube placed in a flow oven at 1100 °C for one hour. After completion of the reaction, the calcium carbide was obtained as a grey powder, which was placed under argon into a sealed vial and used for identification and synthetic applications. The study of the synthesized labeled calcium carbide was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and revealed its significant morphological difference from commercially available calcium carbide. The surface of the synthesized sample was folded; the surface area was found to be much larger than that of the commercially available reagent. Because of this feature, the synthesized calcium carbide was much more reactive in reaction with water. Ion beam cutting of a calcium carbide sample (FIB-SEM) revealed the complexity of its internal structure. The incision included numerous cavities of various shapes and channels. The spongy internal texture of the obtained calcium carbide samples can also accelerate the reactions due to increase of the contact area between the reactants. Due to this microstructure, the prepared Ca^{13}C_2 is highly reactive and quantitatively releases $^{13}\text{C}_2$ labeled acetylene. Initially, the possibility of using Ca^{13}C_2 to obtain $^{13}\text{C}_2$ -acetylene in vinylation reactions with the production of labeled $^{13}\text{C}_2$ O,S-vinyl derivatives was investigated. Vinylation with labeled Ca^{13}C_2 using common approach occurred well, resulting in vinyl sulfides and vinyl ethers in up to 99% yields with up to 99% ^{13}C in vinyl unit (Scheme 21).



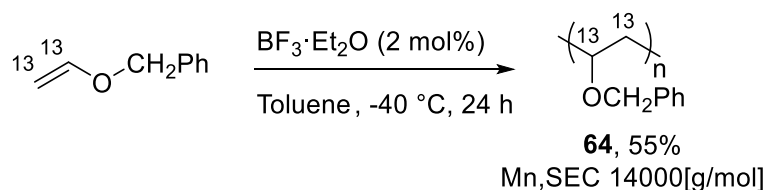
Scheme 21. Incorporation of ^{13}C unit into O,S-vinyl ethers using calcium carbide

Diphenylphosphineoxide (**62**) reacted with labeled calcium carbide in a similar way (Scheme 22), which fully corresponded to the syntheses described earlier with the usage of unlabeled compounds. As a result, the corresponding *bis*(phosphineoxyde)ethane **63** was obtained in 96% yield.



Scheme 22. Introduction of ^{13}C unit into P-containing compounds

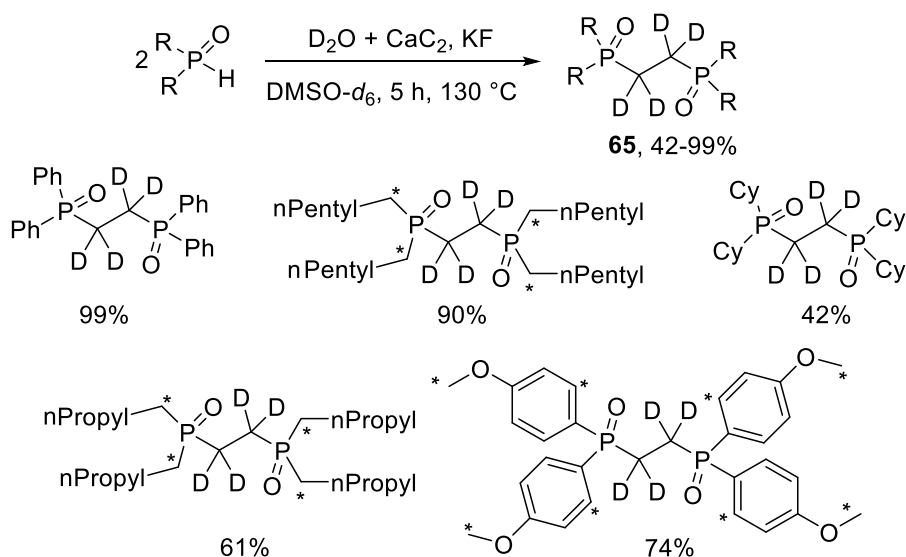
Polymerization of the obtained $^{13}\text{C}_2$ -vinyl derivatives resulted in labeled polymer products similar in structure and characteristics to unlabeled obtained previously (Scheme 23). Thus, the ^{13}C -labeled polymer **64** based on benzylvinyl ether was obtained in 55% yield. Additionally, the unlabeled polymer was obtained for comparison. The polymers were characterized by NMR spectroscopy and GPC. The molecular weights of the ^{13}C -labeled polymer corrected for ^{13}C and the unlabeled polymer were close: 14000 g/mol and 12600 g/mol, respectively. Thus, ^{13}C -labeled polymers can be easily synthesized using standard reaction conditions, which opens the way for labeled polymeric materials.



Scheme 23. Cationic polymerization of $^{13}\text{C}_2$ -benzylvinyl ether

Labeled polymers can find their application in various fields, *e.g.*, in determining the internal structure of macromolecules, in determining the degradation products of materials based on polymers, and in studying the mechanisms of polymerization.

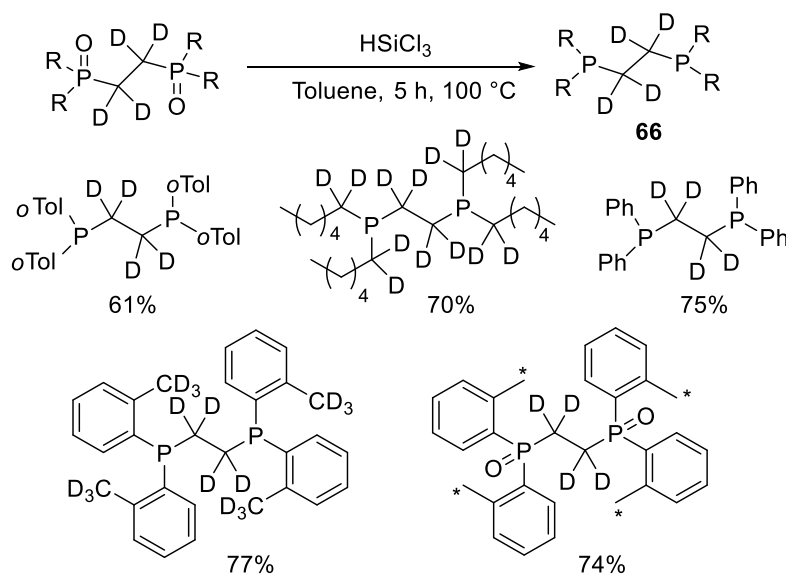
Another label that can be introduced into many organic compounds after the reaction with calcium carbide is the deuterium label [22, 23, 24]. Replacing H_2O with D_2O during hydrolysis, acetylene- d_2 can be obtained, which, as it turned out, is identical in properties to unlabeled, although it is less reactive. Although the replacement of water with deuterium oxide is a simple task, the reaction of introducing deuterium turned out to be very complicated due to many possible exchange processes. Therefore, in the course of the work, a significant optimization of the process was necessary, which was carried out on the example of simple substrates among *O,S,N*-vinyl derivatives. After the procedures, labeled phosphine oxides **65** were synthesized (Scheme 24; asterisks indicate positions that can be deuterated under certain conditions) with their further use for the synthesis of labeled phosphines.



Scheme 24. Synthesis of deuterated *bis*(phosphine oxide)ethanes

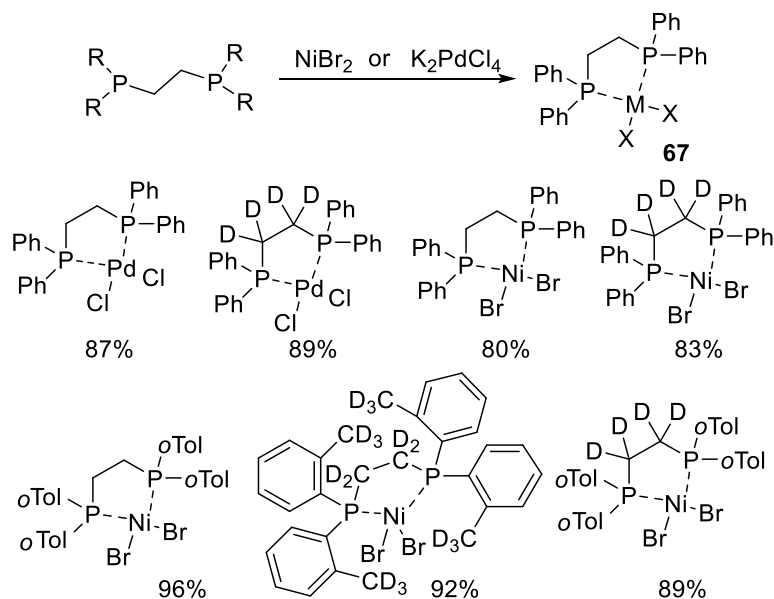
Several different phosphine oxides were chosen to produce labeled d_4 ligands. Usually reactions with acetylene- d_2 required more time, so the reaction was carried out for 5 hours. The d_4 products, as in the case of obtaining a non-deuterated compound, were obtained in good yields. Long chain aliphatic substrates also reacted well with acetylene- d_2 to form the desired products in 90% yield. Short chain aliphatic substrates were less active in the formation of deuterated product. Interestingly, when DMSO- d_6 was used as a solvent, labile protons in the products were also replaced by deuterium. Moreover, in some cases, the protons were replaced quantitatively, that is, in fact, resulted in the product contained 12 or even 16 deuterium atoms. An increase in temperature led to the incorporation of deuterium, while a decrease, on the contrary, inhibited the exchange. A similar effect was observed changing the proportion of deuterated DMSO in the system: the more DMSO- d_6 , the more protons were replaced by deuterons. Decreasing the amount of deuterated DMSO for the economy is possible using dilution with dioxane (up to 90% dioxane in the mixture made it possible to carry out the reaction with the same yields). Dioxane in the system remains unchanged and does not participate in the protium-deuterium exchange. Process optimization resulted in the products in 93% yields and D:H ratio = 94:6.

The obtained deuterated *bis*(phosphine oxide)ethanes were further hydrogenated according to the standard procedure. As it turned out, under the reaction conditions, the products turned out to be stable, and the deuterium atoms were left in the initial positions. Thus, a series of deuterated phosphines **66** was obtained (Scheme 25, asterisks indicate positions that can be deuterated under certain conditions).



Scheme 25. Hydrogenation of D-labeled *bis*(phosphine oxide)ethanes

As expected, labeled phosphines can act as ligands. To demonstrate the possibilities of the obtained *bis*(phosphines), nickel and palladium complexes **67** were obtained. DPPE, DPPE-*d*₄, as well as some other ligands with different deuterium content (*d*₄ and *d*₁₆) were chosen as ligands (Scheme 26).



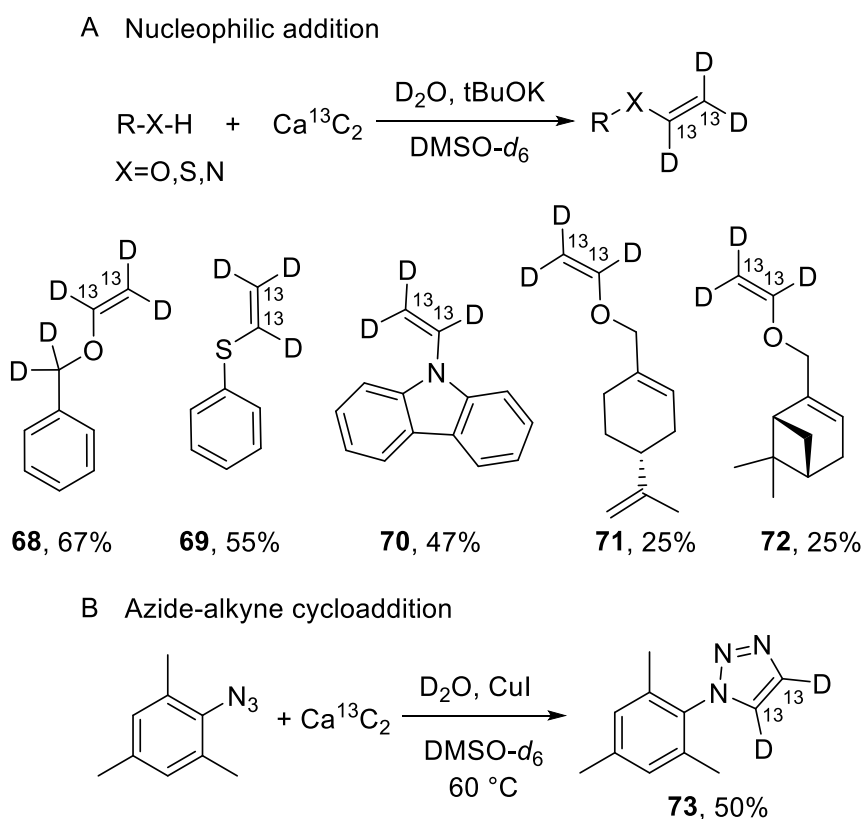
Scheme 26. Synthesis of nickel and palladium complexes with D-labeled phosphine ligands

In all the cases, the labeled ligands formed the same complexes as the unlabeled ones (under the same conditions and in similar yields). For most of the labeled complexes obtained, the structures were confirmed using X-ray single crystal analysis, and it turned out that the labeled complexes were isostructural with the unlabeled ones.

2.1.9. Synthesis of [$^{13}\text{C}+\text{D}$] doubly labeled compounds

Deuterium-labeled compounds are of particular interest in studying reaction mechanisms, finding the structures of compounds, detecting drug metabolites, *etc.* However, the introduction of deuterium into a molecule significantly complicates NMR spectra. Thus, the replacement of protons by deuterons resulted in the disappearance of the signals of substituted protons in the ^1H NMR spectra. The ^2H -spectra are rather uninformative, and in the ^{13}C -spectra the signals of ^{13}C atoms attached to deuterons are significantly broadened up to indistinguishability from the baseline. Of course, it is possible to significantly increase the concentration of a substance, but even this is not enough, because the deuteron, being a magnetically active nucleus, causes the splitting of the signals of attached ^{13}C , followed by decrease in the detection limit and complicates the overall spectrum.

In this work, an approach based on the introduction of two ^{13}C and D labels in one step was developed [25] to facilitate accurate analysis of the structures of D-labeled compounds. For this, ^{13}C -labeled calcium carbide was hydrolyzed with D_2O . As a result of the reaction, doubly labeled acetylene $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$ released, which was immediately involved into the vinylation (Scheme 27, A) and azide-alkyne cycloaddition reactions (Scheme 27, B).



Scheme 27. Introduction of two ^{13}C and D labels during the reaction of nucleophilic addition (A) and azide-alkyne cycloaddition (B) in one step

As a result, doubly labeled *O*-vinyl ethers **68**, **71**, **72**; phenyl vinyl sulfide (**69**); *N*-vinyl carbazole (**70**); and also 2,4,6-trimethylphenyltriazole (**73**) were isolated in moderate to good yields. A slight decrease in yields, compared to unlabeled products in similar transformations, was due to the fact that labeled calcium carbide was added only in a small excess (in order to completely involve the expensive labeled source), while a fourfold excess was used with an unlabeled reagent. The obtained doubly labeled compounds were stable, suitable for separation and purification using standard column chromatography and further transformations. To compare the spectral data, unlabeled compounds and D-labeled compounds of a similar structure were also synthesized. The NMR spectra of the obtained products were of particular interest. As expected, the ^{13}C -NMR spectrum of D-labeled phenyl vinyl sulfide showed no signals from the carbon atoms of the vinyl group (Figure 2, A). In the ^{13}C -NMR spectrum of doubly labeled phenyl vinyl sulfide, a significant increase in the intensity of the signals of vinyl carbon atoms was observed, as well as their characteristic splitting into the corresponding multiplets (Figure 2, B).

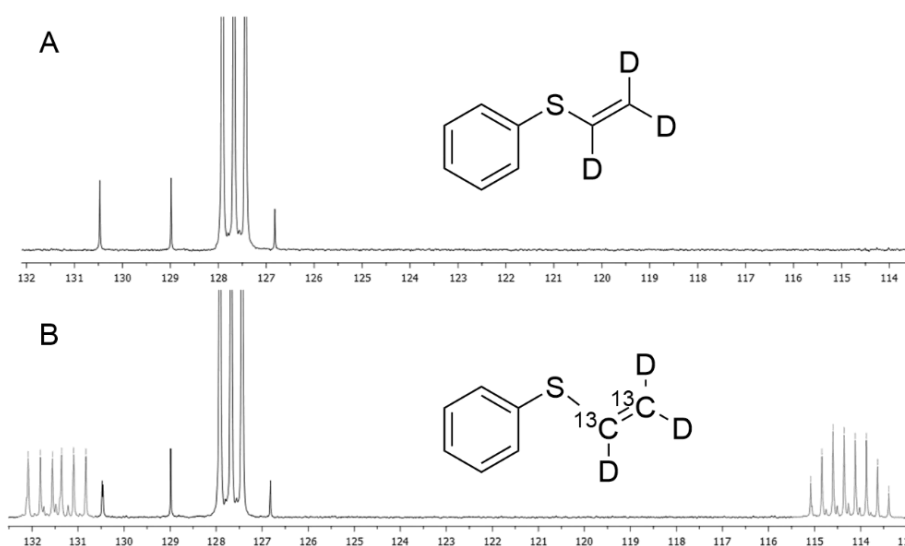
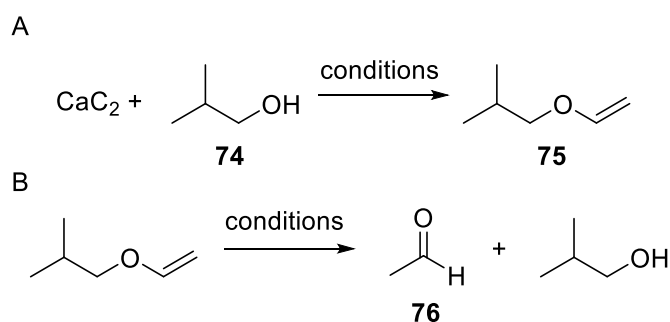


Figure 2. ^{13}C -NMR spectra of D-labeled phenyl vinyl sulfide (A) and doubly labeled [$^{13}\text{C}_2+\text{D}_3$] phenyl vinyl sulfide (B)

It should be noted that all the spectra were recorded under the same conditions for 15 minutes at a substrate concentration of 13 mg per sample. Thus, the introduction of two labels in one step made it possible to significantly reduce the detection limit of crucial signals in the NMR spectra (and, consequently, the concentration limit), as well as precisely estimate the structure of the obtained compounds, which can be a promising approach when complicated molecules or mechanisms of reactions are studied.

2.1.10. Synthesis of acetaldehyde

The vinyl group can act as a protective function [26] due to stability under basic conditions and high instability in acidic media. Hydroxyl groups can be protected, then certain transformations can be carried out with the obtained derivatives, and then the vinyl group can be easily removed in a diluted acidic medium with the release of a by-product - acetaldehyde [9]. This convenient sequence can be used in the cyclic production of acetaldehyde. The reaction of calcium carbide with isobutyl alcohol (**74**), water, KOH and KF resulted in the formation of vinyl ether **75**. After washing with a diluted basic solution, the mixture was hydrolyzed with water in the presence of sulfuric acid. The resulting acetaldehyde (**76**) was distilled off from the mixture and collected when cooled. The rest was divided: the insoluble compounds (calcium hydroxide and salts) were recovered from the precipitate to be used as a starting mixture for calcium carbide synthesis, and the soluble part (KOH solution) was used in the re-vinylation step. After optimizing both processes, the yield of isobutyl vinyl ether (IBVE, **75**) was 75% (Scheme 28, A), and the yield of acetaldehyde in the second step was quantitative (Scheme 28, B).



Scheme 28. Two-step production of acetaldehyde: A) production of isobutyl vinyl ether; B) hydrolysis of isobutyl vinyl ether

To estimate the practical possibilities, the reaction was carried out in a batch reactor, adding fresh portions of **75** while constantly monitoring the yield of aldehyde and the conversion of IBVE (Figure 3). Every time a new portion of IBVE was added to the reaction mixture, acetaldehyde was continuously released during the first and second feeds (Figure 3). Then the reaction was sequentially switched to continuous mode, which reflects the alternation of loading with heating the reaction mixture to 100 °C. At the same time, the concentration of acetaldehyde in the reaction mixture slowly decreased during devinylation (due to the good solubility of aldehyde in the mixture) and dropped to traces when the mixture was heated to 100 °C (Figure 3, feed 4, circle). Acetaldehyde was trapped on cooling and collected in 74% overall yield. With continuous supply of **75**, the formation of acetaldehyde was also continuous. After devinylation, the organic layer consisted predominantly of the initial alcohol, which could

be recycled back to the vinylation step, while the inorganic layer consisted predominantly of H_2SO_4 and water; it can be diluted to the required concentration and reused in the hydrolysis step.

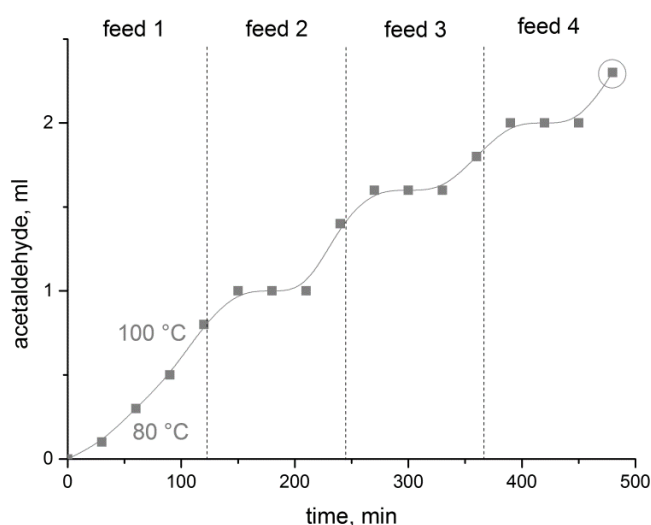


Figure 3. Continuous production of acetaldehyde from isobutyl alcohol

It should be noted that no by-products were observed. Moderate yield was due to recovery losses associated with small amounts of model reaction mixtures (as evidenced by improved yield in the large-scale experiment).

Hydrolysis of IBVE with deuterium oxide instead of H_2O led to the formation of D-labeled compounds. Since the initial mixture consisted of the vinyl ether and trace amounts of the acid, the final deuterated products were isolated in high isotopic purity and in the same yields as the protonated products.

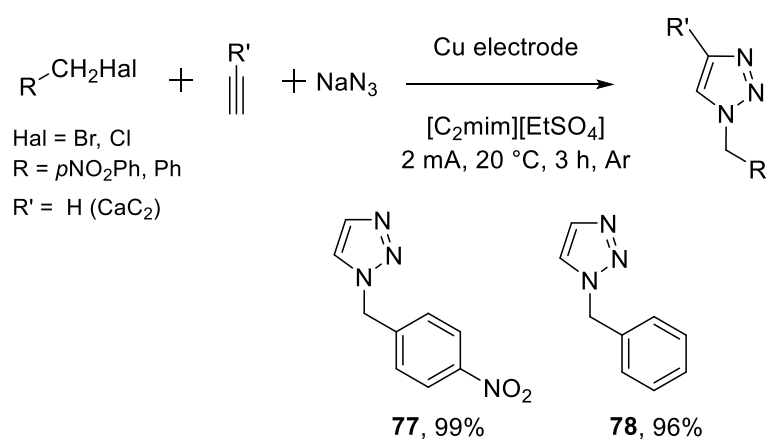
This approach can also be considered as a promising way to obtain deuterated acetaldehyde. It should be noted that the stages of vinylation and devinylation proceeded in the absence of solvents and did not give side products. The mixture of the ether and alcohol did not require separation. At the end of vinylation, the mixture was suitable for devinylation with no further treatment other than filtration and washing with water.

Large-scale synthesis greatly facilitated the extraction procedure and increased the overall yield. Thus, under laboratory conditions, it was possible to obtain 43 g of acetaldehyde from 100 g of IBVE, which corresponded to 97% yield with a product purity of 99%.

2.1.11. Electrochemically-promoted synthesis of triazoles

Copper-catalyzed [3+2]-cycloaddition of alkynes to azides (“click” reaction) is a well-developed method, including the use of calcium carbide. As a rule, copper salts are used as a catalyst, which are directly added to the solution with reagents. In this work, it was proposed a

fundamentally new approach based on the electrically stimulated dissolution of a copper electrode in ionic liquids [27]. Under the action of electric current, the copper electrode was dissolved in an ionic liquid with preliminarily added organic reagents, supplying catalytically active particles to the solution and starting the reaction. Process optimization was carried out on phenylacetylene and a series of other alkynes. After optimization, calcium carbide was tested as a source of gaseous acetylene. In such a complicated multiphase system, the calcium carbide readily reacted, resulting in the desired triazoles **77** and **78** in excellent yields (Scheme 29).



Scheme 29. Electrochemically promoted production of triazoles from calcium carbide

The rate of catalyst formation and the amount of catalyst in the system can be easily controlled changing the current or voltage. In addition, using the electrode material as the catalyst precursor directly makes it possible to skip several catalyst preparation steps, which is valuable when catalyst preparation is a complicated or expensive procedure. Easy regeneration of the catalyst and ionic liquid changing the polarity on the electrodes was also an important advantage.

2.2. Calcium carbide-derived catalysts

Using the decomposition of calcium carbide in the presence of metal salts, catalysts were obtained in the form of metal nanoparticles/metal alloys on carbon (NPs@C) [28]. Initially encapsulated in high purity porous carbon, NPs were partially embedded in a carbon support with a uniform distribution resulting in complicated hierarchical structures. The catalyst formation mechanism included the decomposition of calcium carbide in the presence of metal salts under the action of gaseous chlorine upon heating, resulting in the formation of unstable dichloroacetylene, which immediately decomposed into chlorine and high-purity carbon. Despite the oxidizing atmosphere, carbon acted as a reducing agent, resulting in the formation of metal nanoparticles immersed and encapsulated in a carbon matrix. Pd, Pt, Au, Ag, Co, Fe,

Ni, Cu were tested as metals. Upon reduction from the salt, the metal nanoparticles were activated and could move over the surface of the carbon phase within a certain region. The migration path of NPs significantly depended on the synthesis temperature. At low temperatures, the spatial displacements of metal particles relative to their initial position were short-lived, and, as a result, an ordered distribution of particles over edges and planes could be observed. However, as the temperature increased, the particles migrated further, and the particles could aggregate with each other, merge, and decrease the total surface area of the metal at the same volume.

The resulting Pd NPs crystallized well. HR-TEM images show electron diffraction on the atomic planes of the palladium crystal lattice in the particles. The images were used to measure interplanar spacing in particles (Figure 4).

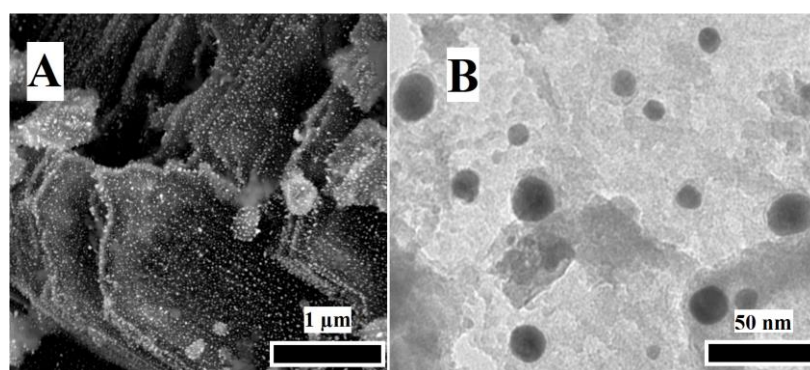


Figure 4. SEM (A) and TEM (B) images of palladium nanoparticles on calcium carbide-derived carbon (palladium nanoparticles: white dots, left image; black dots, right image)

The resulting palladium NPs were encapsulated in carbon (Figure 4, B). The core-shell structure was clearly visible in the SEM and TEM images. The carbon layer surrounding the metal was about 2 nm thick. The shell had defects and pores. Carbon spheres reliably protected metal particles from sticking together and agglomeration under catalytic transformations. The growth of NPs due to Ostwald ripening was also prevented, since the catalysed reaction took place entirely within the encapsulating spheres. The reagents entered through pores and cracks and reached the metal surface with subsequent chemical transformation. After the reaction, the products left the inner part of catalyst species through the same pores. The obtained Pd@CDC (calcium carbide-derived carbon) nanoparticles were partially immersed in the carbon matrix, and not just placed on the surface. This prevented their detachment from the surface, ensuring the stability and durability of the obtained catalyst.

It was necessary to find out whether alloys are formed when two different salts are mixed, and the Pd-M system, where M is the other metal, was chosen as a model. Two salts (Pd salt and the other metal salt) were mixed together with calcium carbide in various molar

ratios. First, a mixture of Au:Pd 9:1 (Pd content 10 atomic %) was prepared. According to the EDX data, the resulting particles had a Pd content of 10 ± 2 atomic %. Thus, bimetallic alloys of palladium with the other transition metals were successfully synthesized. EDX mapping was used to determine the elemental composition of individual NPs (Figure 5). The homogeneity of the distribution of metals over different particles was determined not only by temperature, but also, for the most part, by the homogenization of the initial mixture. NPs alloys had spherical symmetry. They were fairly evenly distributed throughout the sample.

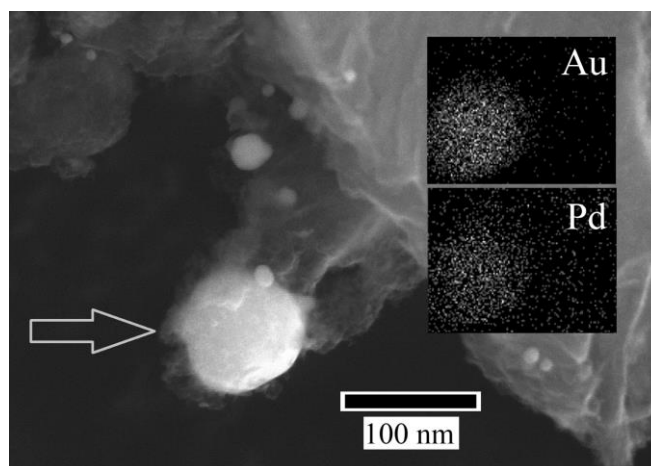


Figure 5. EDX map of alloy nanoparticles on calcium carbide-derived carbon

The nature of Au, Ag, and Pd in Au/Pd@CDC, Ag/Pd@CDC, Au@CDC, Ag@CDC, and Pd@CDC catalysts was studied using X-ray photoelectron spectroscopy. In the case of Au/Pd@CDC sample, two peaks were observed in the Au 4f spectrum at binding energies of 85.1 eV and 88.8 eV. These binding energies represent the characteristic peaks of metallic Au⁰ 4f_{7/2} and Au⁰ 4f_{5/2}. The XPS spectrum of Pd 3d for Au/Pd@CDC catalyst showed two intense binding energy peaks at 337.7 eV and 342.8 eV, corresponding to palladium 3d_{5/2} and 3d_{3/2}, respectively. In the spectrum of Au 4f Au@CDC, two peaks of the binding energy with maxima at 84.3 eV and 87.9 eV corresponded to metallic gold 4f_{7/2} and 4f_{5/2}. For the Pd@CDC sample, the binding energy peaks at 337.2 eV and 342.4 eV were assigned to Pd 3d_{5/2} and Pd 3d_{3/2}. A positive shift (+0.8 eV) of the Au⁰ 4f_{7/2} binding energy centred at 85.1 eV was also observed for Au/Pd@CDC bimetallic catalyst as compared to the Au@CDC monometallic catalyst (84.3 eV). The same positive shift (+0.9 eV) was observed in the case of Au⁰ 4f_{5/2}, which indicates a change in the binding energy from 87.3 eV for Au@CDC to 88.8 eV for Au/Pd@CDC. In addition, a positive shift (+0.5 eV) was observed in the Pd⁰ 3d_{5/2} binding energy of the Au/Pd@CDC catalyst centred at 337.7 eV compared to Pd@CDC catalyst (337.2 eV). A similar positive shift was observed for Pd⁰ 3d_{3/2} (+0.4 eV) when studying a bimetallic sample. Significant shifts in the binding energies of Pd⁰ 3d_{5/2} and Au⁰ 4f_{7/2} between bimetallic

and monometallic catalysts suggested the existence of an interaction between Au and Pd with a subsequent increase in the energy of these valence levels, thus confirming the formation of an Au/Pd alloy. Similar analytical studies were carried out for other alloy particles, which resulted in confirmation of the true alloy nature of the obtained species.

Since palladium catalysed further reactions, XRD analysis was carried out for palladium-based alloys. For Au/Pd@CDC sample, the following phases were detected: gold (met), palladium (met), amorphous carbon, and graphite. The following phases were found in Ag/Pd@CDC sample: silver (met.), graphite, palladium-silver alloy, and silver chloride. In the sample containing silver, amorphous carbon was not detected. Thus, silver in combination with palladium catalyses carbon graphitization better than gold. Gold, being a less active metal, was not subjected to such influences and did not form by-products (carbides, oxides, chlorides, *etc.*) in the entire studied synthesis temperature range. In the case of the palladium-silver alloy, the PdAg phase was reliably detected, which unambiguously indicated the chemical interaction of these two metals and charge transfer between them at the microlevel. Interestingly, all the palladium in the sample was presented exclusively as a compound with silver, which was not observed at all in the XPS data for the palladium-gold alloy. However, according to XPS data, both alloys of these metals with palladium were true, and in each case significant shifts in the binding energy or charge transfer were observed.

To evaluate palladium leaching after Suzuki-Miyaura cross-coupling the reaction mixture was filtered and the filtrate was concentrated after evaporation. In addition, the resulting oil, containing the starting materials and reaction products - biphenyls, was subjected to thermal acid mineralization. Next, the solution was analysed using emission spectrometry (ICP). According to the ICP data, the concentration of palladium in the solution of the reaction mixture after using Pd@CDC was $0.60 \pm 0.12 \mu\text{g/L}$ or $5.7 \pm 1.4 \times 10^{-9} \text{ M}$. Thus, only $2.3 \pm 0.5 \times 10^{-11}$ mol of Pd leached into 4 mL of the solution. So low value was caused the reliable encapsulation of palladium and its strong immobilization on the carbon matrix.

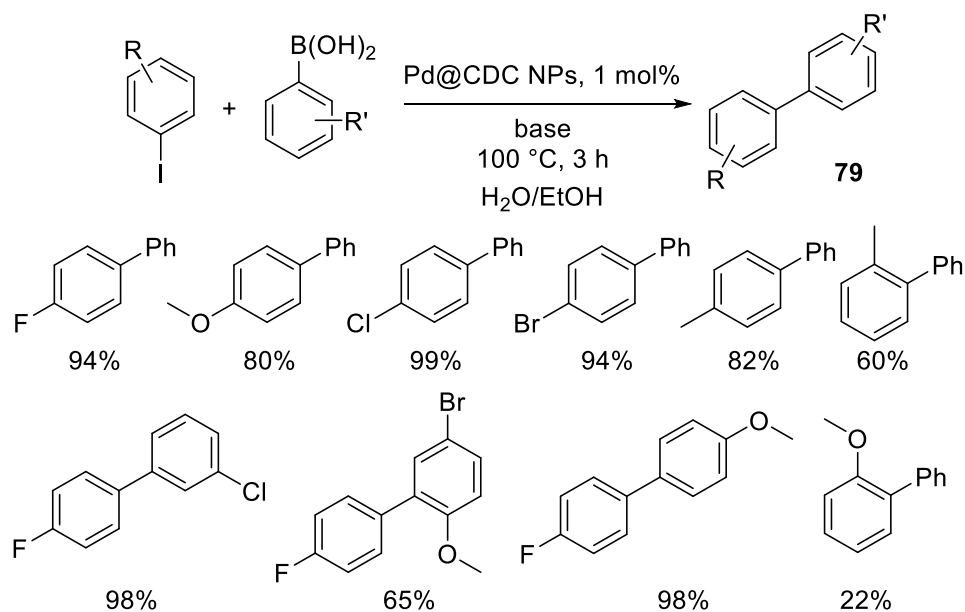
In order to analyse the origins of the catalytic activity, it was important to determine whether Pd NPs were coated with porous carbon or simply deposited on a support layer. Porosity could not be determined by SEM and TEM methods due to the small pore size and insufficient contrast of microscopic images. N₂ adsorption at 77 K was used to study the pore structure. All obtained N₂ adsorption/desorption isotherms were characterized by sharp absorption at low pressure, which corresponds to isotherms of the fourth type. The H3 type hysteresis loop observed for each sample is characteristic of lamellar particle aggregates. The

apparent specific surface area of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) samples of Pd@CDC, Ag/Pd@CDC and metal-free carbon support was 441, 191 and 1197 m²/g, respectively. The total pore volume available for gas adsorption was determined by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. For the same samples, it was 0.586, 0.413, and 0.636 cm³/g, respectively.

Large specific surfaces and pore volumes apparently indicate the presence of micropores in the samples. Since the M NPs coating material is formed under the same conditions and at the same time as the substrate material and is close to the latter in composition, it can be assumed that the NPs coating has a large number of micropores. The presence of micropores is necessary to ensure the access of reagents to encapsulated NPs during catalysis.

To estimate the dispersion of Pd in Pd@CDC (650 °C), pulsed CO chemisorption was used. The amount of CO consumed was calculated as the difference between the total amount of CO introduced and the left amount. The metal dispersion was calculated assuming the ratio of CO to metal atoms on the surface equal to 1:1. For commercial Pd/C catalysts, the dispersion was found to be approximately 20%. For the synthesized Pd@CDC, the dispersion value was only 0.031%, which indicates the low availability of palladium NPs for external agents under nonequilibrium conditions. Thus, the metal NPs were encapsulated; however, the carbon coating was porous (otherwise there would be no available palladium).

Pd@CDC catalysts were successfully tested in cross-coupling (Scheme 30) to give biphenyls **79** in good yields. After the first catalytic cycle, the catalyst powders were filtered, washed and used in the next catalytic cycle. Thus, the durability and stability of the catalysts were evaluated. After several cycles, the activity of the commercially available catalyst decreased sharply due to leaching of palladium particles from the surface and a decrease in the active surface area NPs of palladium metal due to possible Ostwald ripening (Figure 6). In contrast, Pd@CDC showed excellent performance (Figure 6). The yields of the product in each experiment in the case of Pd@CDC remained unchanged. Further catalyst reuse was possible, since the Pd@CDC NPs were immobilized and protected from leaching.



Scheme 30. Use of the Pd@CDC catalyst in the Suzuki reaction

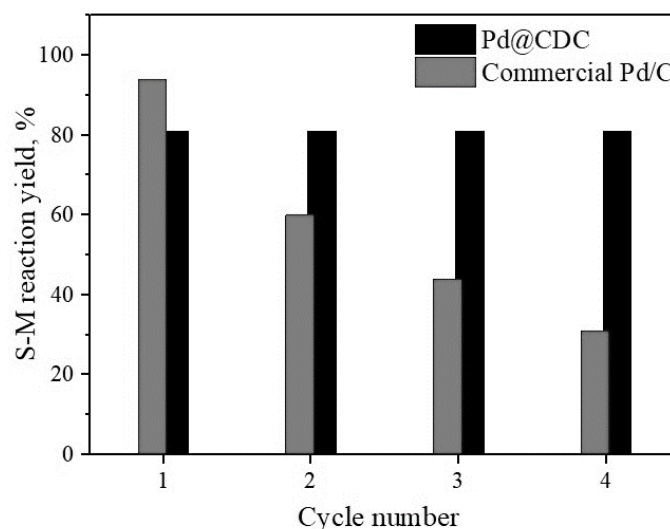


Figure 6. Stability of Pd catalysts on carbon and calcium carbide-derived carbon in the Suzuki reaction

Hydrogenation of unsaturated CC bonds in organic compounds in the presence of supported metal catalysts is an urgent task [29, 30]. In practice, it is used in the purification of ethylene from traces of acetylene, because acetylene is the catalyst poison for polymerization catalysts. It was found that partial encapsulation of the active metal in the carbon matrix limits the accessibility of active sites, which prevents overhydrogenation and thus increases alkene selectivity. Monometallic Pd@CDC catalysts showed high activity in the phenylacetylene hydrogenation reaction, and their catalytic efficiency depended on the synthesis temperature (Figure 7).

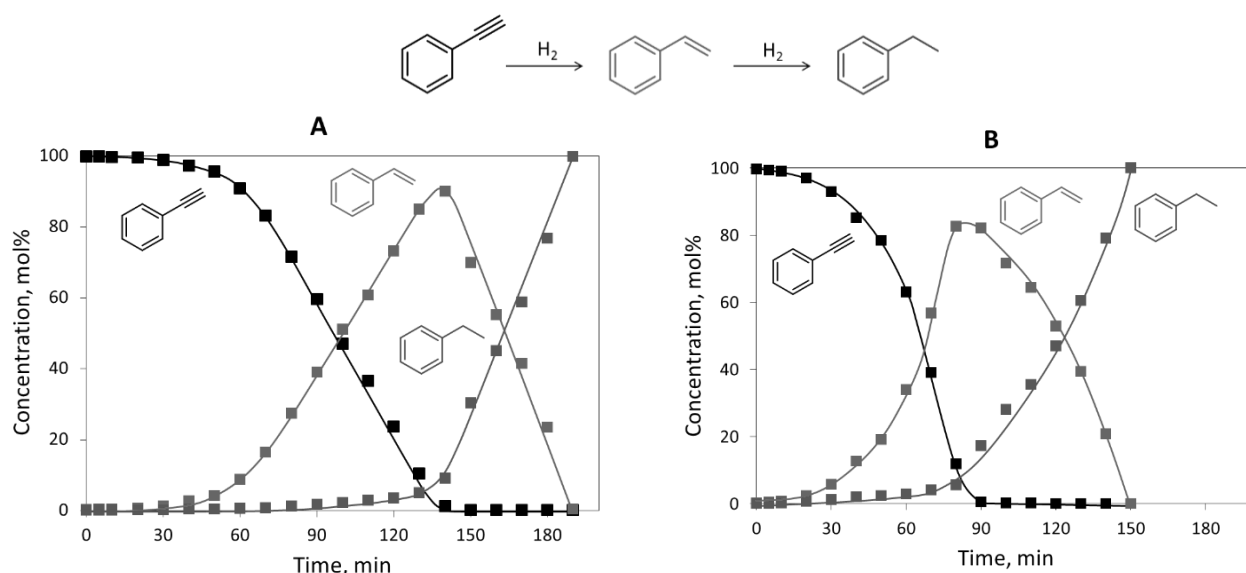
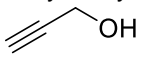
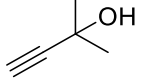



Figure 7. Hydrogenation of phenylacetylene in the presence of the Pd@CDC catalyst obtained at 400 °C (A) and at 600 °C (B)

In the presence of the Pd@CDC catalyst prepared at 400 °C, almost complete conversion of phenylacetylene was achieved after 2.5 h of the reaction, and after 3 h only ethylbenzene was detected in the reaction mixture. A comparison of the activity of catalysts prepared at different temperatures (from 300 to 700 °C) in the hydrogenation of phenylacetylene showed that the Pd@CDC catalyst prepared at 500 °C had the highest activity: after 1 hour, almost complete conversion of phenylacetylene to ethylbenzene occurred. Styrene was found in the reaction mixture only in trace amounts. The catalyst obtained at 700 °C had the lowest activity: even after 2.5 h of the reaction, the conversion of phenylacetylene was not higher than 5%. The highest selectivity for styrene in the presence of this sample was 66%. The most promising catalyst was Pd@CDC prepared at 400 °C considering the highest activity and selectivity in semihydrogenation of phenylacetylene to styrene. This catalyst provided 95% styrene selectivity at 90% phenylacetylene conversion (Figure 7, A). Pd@CDC sample prepared at 600 °C showed similar achievements: styrene selectivity was 94% at substrate conversion of 88% (Figure 7, B). Prepared at 600 °C Pd@CDC catalyst demonstrated high activity and selectivity in phenylacetylene semihydrogenation reaction, and then was also tested in the hydrogenation of the other alkynes. Under the same reaction conditions (EtOH, room temperature, 10 bar H₂), this catalyst provided high selectivity up to 99% in the hydrogenation of 1-octyne, 2-octyne, diphenylacetylene, 2-propyn-1-ol, 2-methyl-3-butyne-2-ol and 2-butyne-1,4-diol to the corresponding alkenes (Table 2).

Table 2. Selective hydrogenation of selected alkynes

Alkyne	t, min	Conversion, %	Yield, %
1-Octyne	60	84	93
2-Octyne	90	>99	87
Diphenylacetylene	270	61	>99
	270	99	96
	60	17	96
	90	>99	94

In some cases, high selectivity was achieved with almost complete conversion of the substrate. It should be noted that the semihydrogenation of 2-butyne-1,4-diol proceeded with high stereoselectivity, since the predominant formation of (2Z)-2-butene-1,4-diol was observed (selectivity 89%).

2.3. Calcium carbide synthesis from carbonaceous waste

Wide scope of applications of calcium carbide requires efficient approaches to this compound in order to reduce its price. For more than 100 years, the technology of industrial production of calcium carbide has not changed and is based on the heating of lime and coal at 2200 °C. The coke required for synthesis is mined in mines or quarries. In the course of this work, fossil coke was replaced with carbon derived after the pyrolysis of various wastes: municipal solid waste, used cation exchange resins, as well as carbon formed as a result of the decomposition of residues after biomass processing [31]. The direct reaction of calcium carbide formation proceeded in two ways: analytical, in which several milligrams of the mixture were placed in a crucible with further heating inside an analytical thermogravimetric analyser (TGA); and laboratory, in which gram amounts were loaded into a quartz tube and heated in a flow oven.

The first step of the work was to determine the carbon content in various materials: commercially available and waste products used as alternatives. First, the carbon content was found out for the standard reagent in the synthesis of calcium carbide - industrial coke. Then, a series of commercially available carbonaceous materials was studied: carbon nanotubes (NT), nanoglobular carbon (NG) and carbon fiber (CF); residues after pyrolysis of cation exchangers (CE1) and (CE2); municipal solid waste (MSW); humins and microcrystalline cellulose (MCC). The studies were carried out with heating the samples in an inert atmosphere in TGA up to 2000 °C. NG and NT were composed almost entirely of carbon because their weight remained the same when heated. Coke, commonly used for calcium carbide synthesis, demonstrated weight lost approximately 10%, presumably as a result of the decomposition of

residual organic compounds. One of the selected standards, carbon fibers, showed a low carbon content (77.4%), which was probably due to the incomplete decomposition of residual organic polymers during the post-processing in industry. The product of pyrolysis of the cation exchange resin (CE2) lost only 13%, approaching coke in this value. For another cation exchanger (CE1), the carbon content was lower (45.4%). Nearly the same value was found for MSW (38%), which makes these materials promising for calcium carbide synthesis. The lowest values were found for cellulose (15%) and humins (12.3%). Although both compounds are rich in carbon, but the carbon in them is in the form of polymeric or volatile organic compounds, which resulted in a low residual mass after pyrolysis. Thus, coke and commercially available NG, NT were the best carbon sources in calcium carbide synthesis. Since the carbon content of MSW and CE2 was high, all the carbonaceous materials were tested in the synthesis of calcium carbide inside TG analyser. Humins were excluded from the list of tested materials due to the lowest carbon content (12.3%). The remaining samples were preliminarily burned in an oxygen atmosphere to determine the inorganic residue. The content of available elemental carbon was corrected and calculated as the difference between the residue after heating in an inert atmosphere and the residue in an oxygen atmosphere. All the experiments and calculations of loadings in the synthesis of calcium carbide were carried out relative to the corrected residual carbon amount.

Calcium carbonate and graphite were chosen as standard reagents for the synthesis of calcium carbide. At the first stage, the conditions were varied. Then, under the optimized conditions, selected carbonaceous materials were used in the synthesis of calcium carbide. Calcium carbonate completely decomposed upon reaching 1000 °C to carbon dioxide and calcium oxide, which then reacted with elemental carbon. The reaction profiles were the same in all cases (Figure 8).

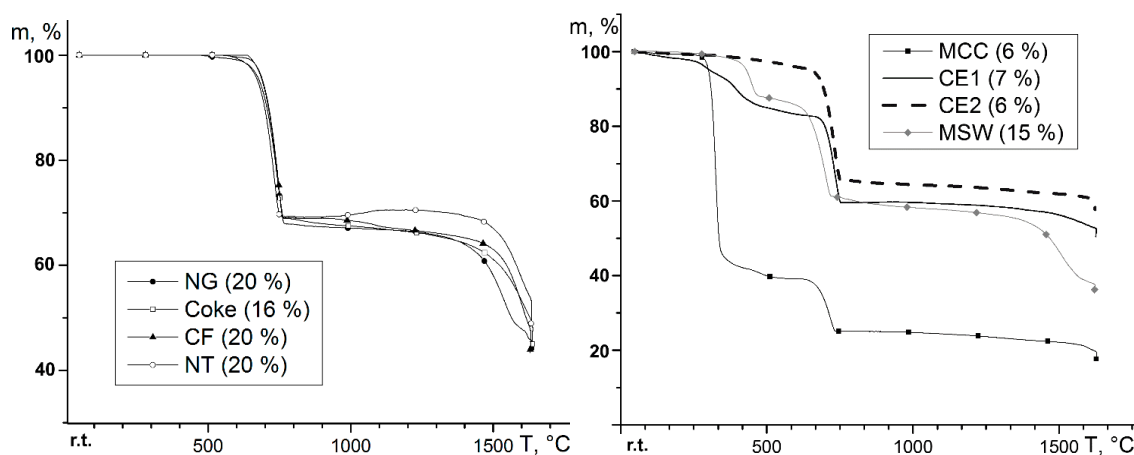
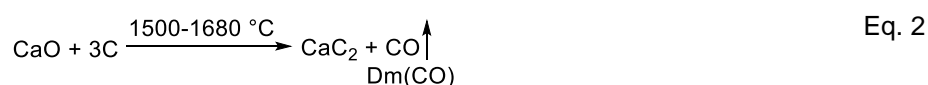
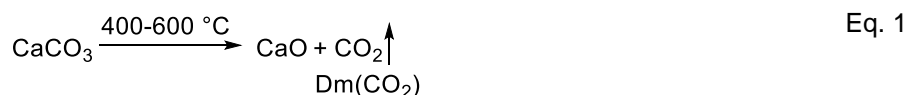


Figure 8. Weight loss of samples under calcium carbide synthesis. On the left - commercially available materials, on the right – alternative samples

The first region of weight loss was observed at 400-600 °C and corresponded to the decomposition of calcium carbonate with the release of CO₂ (33% weight loss). Calcium carbonate completely decomposed in all cases in the same way (Equation 1). The second weight loss region corresponded to calcium carbide formation with CO evolution (Equation 2) at 1500-1680 °C (coke-16%; NT, NG and CF-20% weight loss). The reaction time depended on the temperature and heating rate, the process was terminated after the completion of weight loss.



The formation of calcium carbide is very convenient from an analytical point of view, because during the process, carbon monoxide is released, and this is the only volatile component after 1000 °C, providing decrease the weight. In fact, the amount of carbon monoxide released (mass loss) is possible the amount of calcium carbide formed, taking into account the pre-occurring weight loss during pyrolysis. Thus, the final yields of calcium carbide were calculated (Table 3).

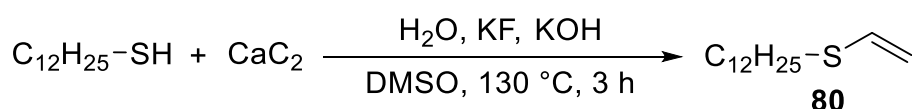
Table 3. Calcium carbide yields in dependence on the type of tested carbon source

CM	$\Delta m(\text{CO}_{\text{total}})$, % (mg)	$\Delta m(\text{pyr, CO zone})$, % (μg)	$m(\text{CO})$, mg	C, %	Yield, %
Coke	15,8 (1,69)	4,8 (0,15)	1,54	66,4	99
CE2	6,0 (0,53)	4,5 (0,12)	0,41	86,2	24
MCC	6,1 (0,74)	3,7 (0,31)	0,44	12,7	54
CE1	6,7 (0,64)	6,3 (0,27)	0,37	40,4	27
MSW	15,0 (1,62)	9,0 (0,47)	1,14	28,5	99
NG	20,0 (1,71)	0,5 (0,01)	1,70	98,0	98
CF	19,6 (1,80)	9,8 (0,28)	1,51	67,9	99
NT	20,2 (1,50)	2,0 (0,04)	1,46	98,0	97

As expected, the yield of calcium carbide from commercial sources was very high (97-99%). Cation exchangers showed moderate results (27 and 24%). Powdered MSWs produced calcium carbide with 99% yield based on the carbon they contained. The yield of calcium carbide obtained from MCC was moderate (54%). However, the reaction is of scientific interest only due to the very low carbon content available for the reaction in the starting carbon material.

Water was added to the synthesized calcium carbide powders in a closed vial. An aliquot of the gas from the vial was introduced into the chromatograph to confirm the purity of the synthesized calcium carbide (no other gases were detected during the analysis). In this case, a column equipped with molecular sieves was used.

Synthesis of calcium carbide in TGA is a convenient technique for mechanistic studies. A single rapid heating of the reaction mixture ensures high reaction productivity. However, these conditions are difficult to achieve in real synthesis on an industrial scale. In addition, the amount of the obtained calcium carbide in TGA was very small (several milligrams): this amount is not enough for a complete study, and during the transfer of such amount, the synthesized calcium carbide was rapidly hydrolysed. Therefore, the reaction was carried out with the tested carbonaceous materials on gram-scale using calcium metal. Pieces of calcium 2-4 mm in size were mixed with carbonaceous materials in a ratio of 1.1:2.0. The reaction proceeded in a vacuum oven in a quartz tube at 1100 °C for an hour. The yields were determined using the nucleophilic addition to acetylene (thiovinylation reaction). Thiovinylation, as a special case of vinylation, provides quantitative yields for some thiols and completely converts gaseous acetylene to the corresponding thioethers (Scheme 31), which can be easily detected by NMR. Dodecylthiol was chosen as a model substrate.



Scheme 31. Thiovinylation reaction with synthesized calcium carbide

A selected commercially available carbide sample showed 75% pure calcium carbide in the chemical reagent. Thereafter, the reaction with the same thiol was carried out changing the thiol/carbide ratio, and the final thiol/vinyl ether ratio was determined according to the ¹H NMR spectrum. As a result, a calibration curve was created. The tested carbides, made from carbonaceous materials, were studied under the same conditions, so the determination of purity was accurate enough. The best result was obtained with pure commercial graphite (89%) as the content and purity of available carbon was the highest. Very promising results were obtained with CE2 (54%). Moreover, it is also possible to use MSW as a carbon source in calcium carbide synthesis (37% yield). Another CE1 showed a rather low purity of 23%. Comparing the yield of carbides obtained by different methods, it can be concluded that the yield of calcium carbide depended on the amount of available carbon in a carbon source.

Thus, the synthesized calcium carbide was comparable to a commercially available product.

2.4. Synthesis of composites from calcium carbide residue

The active use of calcium carbide is associated with the formation of a large amount of the by-product - carbide sludge (calcium carbide residue, CCR). Carbide sludge is calcium hydroxide with small amount of other components: coal, calcium carbonate, traces of metals

and their salts. The presence of impurities in the sludge and their amount directly depends on the purity of the initial components for the synthesis of calcium carbide. When sufficiently pure initial components (coal and lime) are used, the sludge consists almost entirely of calcium hydroxide. Despite the fact that calcium hydroxide is a non-toxic compound, its action on the environment is rather negative. Rains wash out hydroxide from disposals, followed by alkalization of soils and water sources. Therefore, the issue of carbide sludge disposals is an urgent task.

In this work, an approach to the use of carbide sludge as a filler in composite materials was developed. Commercially available polymers were used as polymer matrices: ABS, PETG, SBS, PLA, HIPS, Nylon [32]. To obtain composites, carbide sludge was milled and mixed with the polymers in different ratios. Next, a composite wire of an appropriate diameter was obtained after hot extrusion. The wire was used as a filament in 3D printing of test plates to determine the mechanical properties. As it turned out, the maximum possible filling part was 28%, and with a higher value, the composites were too fragile for further work. The results of determining some of the selected properties are shown in Table 4.

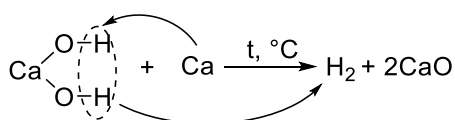
Table 4. Selected mechanical properties of composites based on polymers and carbide sludge (values for pure polymers are given in brackets)

Index	ABS-CCR	PETG-CCR	HIPS-CCR	SBS-CCR
Tensile strength, MPa	38.6 (49.0)	24.6 (56.0)	24.2 (32.4)	20.4 (20.1)
Young modulus, GPa	1.95 (1.62)	2.32 (1.70)	2.16 (1.93)	1.19 (0.98)
Elongation at break, %	6.8 (17.3)	1.6 (9.7)	2.0 (5.6)	10.5 (17.2)

The properties of the obtained composite materials were determined by the type of polymer matrix, and were different comparing with pure polymers. Thus, changes in the type of polymer matrix resulted in changes in the required values. It can also be noted that the resulting composites demonstrated sufficient strength for their further handling as materials for the creation of items. This can be useful, when significant amounts of carbide sludge can be utilized in construction industry to reduce sludge disposals.

2.5. Carbide sludge utilization accompanied with hydrogen production

A vast majorities of approaches on the utilization of disposed carbide sludge are based on no-return processes [33]. In the course of this work, a method was proposed for extracting gaseous hydrogen from carbide sludge with further use of the solid residue as a starting reagent in the synthesis of calcium carbide [34]. To do this, a mixture of carbide sludge and various active metals (Zn, Ca, Mg, Al, Fe) was heated to 400-700 °C (Scheme 32).



Scheme 32. Hydrogen production from carbide sludge (calcium metal was used as a co-reagent)

As a result of the reaction, gaseous hydrogen was released, followed by volumetric determination of amount. The solid residue after the reaction was analysed by powder XRD and SEM. According to XRD and SEM data the residue was a mixture of metal oxides, and in the case of the reaction with calcium, calcium oxide. The amount of hydrogen released depended on the temperature and the nature of metal (Figure 9).

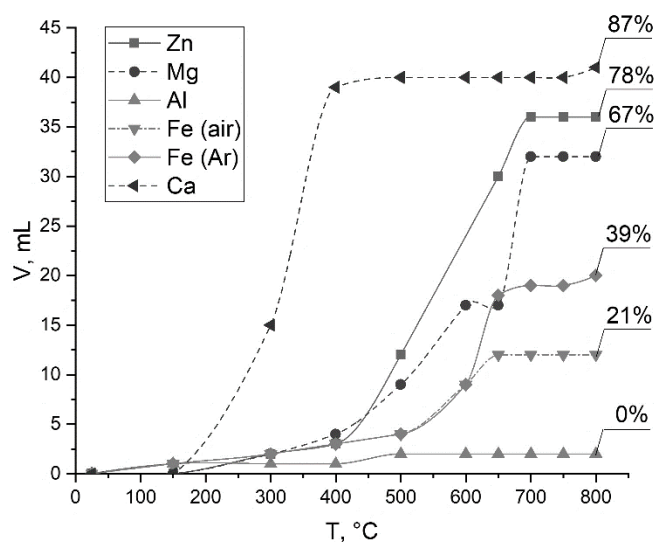
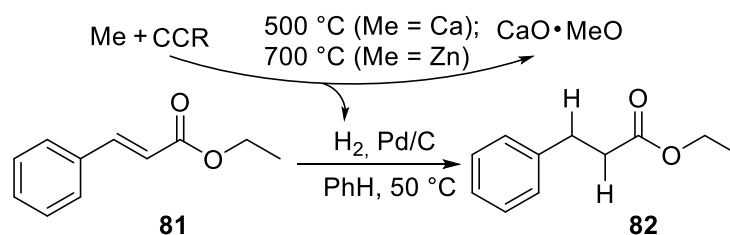


Figure 9. The total volume of gas released in the reaction of carbide sludge with various metals

After preliminary experiments with various metals, the yield of hydrogen was improved to 87% in the reaction of carbide sludge with calcium metal. The other metals were less active in this reaction, which was due to the possibility of the formation of an inert protective film (e.g., for Al and Zn). Further, a series of experiments was carried out to optimize the process with varying the metal/sludge ratio, temperature, time, type of carbide sludge and size of sludge particles. As a result of this work, the yield of gaseous hydrogen was further improved to 99% in the reaction with calcium metal. The next step in the work was to confirm the nature of the released gas, since the volumetrically determined amount only provided information about the total volume of the gaseous product, which by its nature might not to be hydrogen (or could include impurities of other gases). To identify the released gas, the hydrogenation of double carbon-carbon bond in a series of compounds of various nature was chosen. Thus, cinnamic

acid and selected cinnamates, as well as vinyl ethers, were tested. Process optimization was carried out on the example of ethyl cinnamate (**81**) (Scheme 33).



Scheme 33. Hydrogenation of ethyl cinnamate

In the hydrogenation reaction, zinc and calcium were tested as the most promising metals, based on the maximum amount of gas released. After optimization, it was found that the best yield of the desired product **82** was 95% with Ca-derived hydrogen. The structure of the product was confirmed by NMR and GC-MS. It should be noted that the hydrogenation was carried out using bubbling according to the procedure described earlier in the literature without changes. The solid residue after the extraction of hydrogen from the carbide sludge was studied separately. The studying the residue after the reaction with calcium was of particular interest. According to SEM-EDX and powder XRD data, the composition of the residue corresponded to pure calcium oxide with small impurities of calcium hydroxide (up to 1%) and carbonate, which was formed during sample preparation and direct analysis. Thus, carbide sludge can be not only disposed, but used to obtain a valuable product - hydrogen. At the same time, a by-product in this procedure is calcium oxide, which can be further used as an initial component in the synthesis of calcium carbide.

3. CONCLUSION

Calcium carbide turned out to be a convenient reagent in organic synthesis, providing introduction of acetylene unit into organic compounds with various nature. In several cases, calcium carbide acted as a source of gaseous acetylene generated *in situ*, and in some cases, it demonstrated unique properties that cannot be accessed using gaseous acetylene. Vinyl function was successfully incorporated using calcium carbide providing *O,S,N*-containing derivatives, including the selective vinylation in the presence of two or more reactive centres. This was possible, when reaction was carried out with a lack of carbide, which is highly complicated comparing with gaseous acetylene. The methodologies developed for vinyl derivatives opens access to various polymers. Terpenol-based polymers were chemically disassembled. When pyrolyzed, the polymers were disassembled to the original alcohols, which were again vinylated using calcium carbide to obtain vinyl ethers and further polymers. The proposed assembly-disassembly cycle can be in demand in the processing of materials based on terpene polymers.

A methodology for incorporation of ^{13}C and D labels was developed using calcium carbide. ^{13}C and D labeled compounds with a high degree of isotopic purity were successfully obtained and characterized. The introduction of labels was possible in a selective manner at the given positions, both separately and in one step (with the production of doubly labeled compounds).

An electrochemical access to triazoles was developed using calcium carbide according to Cu-catalysed “click” reaction in ionic liquids as a medium. In this case, copper catalyst was generated *in situ* from a copper bulk electrode, and the system despite the complicated composition (three phases: solid, liquid, and gaseous), was efficient.

A series of catalysts was obtained after decomposition of calcium carbide in steam of gaseous chlorine in the presence of salts of selected metals. Using this method, true alloys of two metals were obtained when two salts were presented when carbide was decomposed. The resulting catalysts showed high stability and an extremely low leaching. So, the catalysts obtained were used in cross-coupling and selective hydrogenation reactions many times without loss of activity.

Thus, calcium carbide was used as a promising agent in organic synthesis in a wide scope of applications, including catalysis, as a convenient supplier of CC unit. The wide scope of applications, in which carbide can be involved, stimulates research to improve carbide synthesis, since the price of synthesizing carbide is quite high. In the course of the work in this

area, an approach was developed to the synthesis of calcium carbide from carbonaceous materials obtained as a result of the pyrolysis of various raw materials, including municipal solid waste. It was shown that all the carbon contained in the waste was quantitatively converted into calcium carbide. This field is very promising in terms of replacing carbon produced in mines or quarries with carbon obtained from waste.

According to the standard production of calcium carbide from lime and coke, an undesirable product is formed - carbide sludge. The composition of the sludge is almost the same as calcium hydroxide and, despite the low toxicity, sludge disposals are harmful to the environment. One of the approaches developed here to utilize the sludge is based on the reaction of sludge with active metals, which was accompanied by the release of valuable hydrogen gas. The solid residue after the release of hydrogen was calcium oxide, the initial reagent in the synthesis of carbide. It was possible to return carbide sludge to the industrial cycle.

In conclusion, the work demonstrated the possibilities of calcium carbide in synthetic chemistry, proposed improved approaches to the synthesis of carbide, and also developed a method for recycling carbide sludge with its return to the industrial cycle.

4. ACKNOWLEDGMENTS

The author expresses his gratitude to the scientific adviser, Academician of the Russian Academy of Sciences Valentine Pavlovich Ananikov, as well as to his co-authors: Ph.D. student Samoylenko Dmitry Evgenievich, Ph.D. student Lotsman Kristina Alexandrovna, Ph.D. Gyrdaymova Yulia Vyacheslavovna, Vikenteva Yulia Arturovna, Ph.D. Voronin Vladimir Vladimirovich, Ph.D. Ledovskaya Maria Sergeevna, Ph.D. Georg Werner, Ph.D. Mironenko Roman Mikhailovich for cooperation, interaction and participation in the work and discussion of the results. The author thanks all the co-authors of joint papers for efficient interaction, valuable discussions, and professionally performed research. The author also thanks St. Petersburg University resource centres represented by supervisors and specialists for performing analytical studies at a very high professional level and valuable discussions: Magnetic resonance research methods, Chemical analysis and materials research center, Nanotechnology, Thermogravimetric and calorimetric research methods, Innovative technologies for composite nanomaterials, X-ray diffraction methods research. The author is grateful to the leadership of the University and the Institute of Chemistry of St. Petersburg State University for highly professional support of scientific projects and an organized scientific climate. The author expresses his special gratitude to the Centre for Collective Use and colleagues from N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry for joint work and highly professional research.

5. PUBLICATIONS INCLUDING THE CONTENT OF THE REPORT

1. Rodygin K. S., Vikenteva Y. A., Ananikov V. P. Calcium-based sustainable chemical technologies for total carbon recycling // *ChemSusChem* 2019 - V. 12. - № 8. - P. 1483-1516. doi: 10.1002/cssc.201802412.
2. Rodygin K. S., Werner G., Kucherov F. A., Ananikov V. P. Calcium carbide: a unique reagent for organic synthesis and nanotechnology // *Chem. Asian J.* 2016 - V. 11. - № 7. - P. 965-976. doi: 10.1002/asia.201501323.
3. Rodygin K. S., Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Lotsman K. A., Ananikov V. P. Calcium carbide: versatile synthetic applications, green methodology and sustainability // *Eur. J. Org. Chem.* 2021 - № 1. - P. 43-52. doi: 10.1002/ejoc.202001098.
4. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Bogachenkov A. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Acetylene in organic synthesis: recent progress and new uses // *Molecules* 2018 - V. 23. - № 10. - P. 2442. doi: 10.3390/molecules23102442.
5. Ledovskaya M., Voronin V., Rodygin K., Ananikov V. Acetylene and ethylene – universal C₂ molecular units in cycloaddition reactions // *Synthesis* 2022 - V. 54. - № 04. - P. 999-1042. doi: 10.1055/a-1654-2318.
6. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S. Methods for the synthesis of O-, S- and N-vinyl derivatives // *Russ. Chem. Rev.* 2018 - V. 87. - № 2. - P. 167-191. doi: 10.1070/RCR4782.
7. Kirillov E., Rodygin K., Ananikov V. Recent advances in applications of vinyl ether monomers for precise synthesis of custom-tailored polymers // *Eur. Polym. J.* 2020 - V. 136. - P. 109872. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109872.
8. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Gordeev E. G., Rodygin K. S., Ananikov V. P. [3 + 2]-Cycloaddition of in situ generated nitrile Imines and acetylene for assembling of 1,3-disubstituted pyrazoles with quantitative deuterium labeling // *J. Org. Chem.* 2018 - V. 83. - № 7. - P. 3819-3828. doi: 10.1021/acs.joc.8b00155. In this paper, K. Rodygin participated in the design and creation of two-chamber reactor.
9. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Ananikov V. P. Calcium carbide looping system for acetaldehyde manufacturing from virtually any carbon source // *ChemSusChem* 2020 - V. 13. - № 14. - P. 3679-3685. doi: 10.1002/cssc.202000760.

10. Rodygin K. S., Ananikov V. P. An efficient metal-free pathway to vinyl thioesters with calcium carbide as the acetylene source // *Green Chem.* 2016 - V. 18. - № 2. - P. 482-486. doi: 10.1039/C5GC01552A.
11. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Erokhin K. S., Korabelnikova V. A., Ananikov V. P. Thermal mapping of self-promoted calcium carbide reactions for reforming energy-economic processes // *Int. J. Mol. Sci.* 2022 - V. 23. - № 5. - P. 2763. doi: 10.3390/ijms23052763.
12. Erokhin K. S., Gordeev E. G., Samoilenko D. E., Rodygin K. S., Ananikov V. P. 3D Printing to increase the flexibility of the chemical synthesis of biologically active molecules: design of on-demand gas generation reactors // *Int. J. Mol. Sci.* 2021 - V. 22. - № 18. - P. 9919. doi: 10.3390/ijms22189919.
13. Rodygin K. S., Kostin A. A., Ananikov V. P. Calcium carbide as a convenient acetylene source in the synthesis of unsaturated sulfides, promising functionalized monomers // *Mendeleev Commun.* 2015 - V. 25. - № 6. - P. 415-416. doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.004.
14. Rodygin K. S., Gyrdymova Y. V., Zarubaev V. V. Synthesis of vinyl thioethers and bis-thioethenes from calcium carbide and disulfides // *Mendeleev Commun.* 2017 - V. 27. - № 5. - P. 476-478. doi: 10.1016/j.mencom.2017.09.015.
15. Werner G., Rodygin K. S., Kostin A. A., Gordeev E. G., Kashin A. S., Ananikov V. P. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols // *Green Chem.* 2017 - V. 19. - № 13. - P. 3032-3041. doi: 10.1039/C7GC00724H.
16. Rodygin K. S. Vinylation of selected terpenols with calcium carbide // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017 - V. 87. - № 12. - P. 2881-2883. doi: 10.1134/S1070363217120210.
17. Metlyaeva S. A., Rodygin K. S., Lotsman K. A., Samoilenko D. E., Ananikov V. P. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers // *Green Chem.* 2021 - V. 23. - № 6. - P. 2487-2495. doi: 10.1039/D0GC04170J.
18. Rodygin K. S., Werner I., Ananikov V. P. A green and sustainable route to carbohydrate vinyl ethers for accessing bioinspired materials with a unique microspherical morphology // *ChemSusChem* 2018 - V. 11. - № 1. - P. 292-298. doi: 10.1002/cssc.201701489.
19. Rodygin K. S., Bogachenkov A. S., Ananikov V. P. Vinylation of a secondary amine core with calcium carbide for efficient post-modification and access to polymeric materials // *Molecules* 2018 - V. 23. - № 3. - P. 648. doi: 10.3390/molecules23030648.

20. Lotsman K. A., Rodygin K. S., Skvortsova I., Kuts kaya A. M., Minyaev M. E., Ananikov V. P. Atom-economical synthesis of 1,2-*bis*(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ^{13}C -labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes // *Org. Chem. Front.* 2023 - V. 10. - № 4. - P. 1022-1033. doi: 10.1039/D2QO01652D.
21. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Efficient labeling of organic molecules using ^{13}C elemental carbon: universal access to $^{13}\text{C}_2$ -labeled synthetic building blocks, polymers and pharmaceuticals // *Org. Chem. Front.* 2020 - V. 7. - № 4. - P. 638-647. doi: 10.1039/C9QO01357A.
22. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Cycloaddition reactions of *in situ* generated C_2D_2 in dioxane: efficient synthetic approach to D_2 -labeled nitrogen heterocycles // *Eur. J. Org. Chem.* 2021 - V. 2021. - № 41. - P. 5640-5648. doi: 10.1002/ejoc.202101085. In this paper, K. Rodygin performed initial optimization of the reaction.
23. Ledovskaya M. S., Voronin V. V., Rodygin K. S., Posvyatenko A. V., Egorova K. S., Ananikov V. P. Direct synthesis of deuterium-labeled O-, S-, N-vinyl derivatives from calcium carbide // *Synthesis* 2019 - V. 51. - № 15. - P. 3001-3013. doi: 10.1055/s-0037-1611518. In this paper, K. Rodygin performed concentration experiments.
24. Rodygin K. S., Voronin V. V., Ledovskaya M. S. Synthesis of glucosamine vinyl ether derivative and its deuterated analog // *Russ. Chem. Bull.* 2020 - V. 69. - № 7. - P. 1401-1404. doi: 10.1007/s11172-020-2915-3.
25. Gyrdymova Y., Samoylenko D., Rodygin K. [$^{13}\text{C}+\text{D}$] Double labeling with calcium carbide: incorporation of two labels in one step // *Chem. Asian J.* 2023 - V. 18. - № - P. e202201063. doi: 10.1002/asia.202201063.
26. Voronin V. V., Ledovskaya M. S., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Examining the vinyl moiety as a protecting group for hydroxyl (-OH) functionality under basic conditions // *Org. Chem. Front.* 2020 - V. 7. - № 11. - P. 1334-1342. doi: 10.1039/d0qp00202j.
27. Rodygin K. S., Samoylenko D. E., Seitkalieva M. M., Lotsman K. A., Metlyayeva S. A., Ananikov V. P. Generation, regeneration, and recovery of Cu catalytic system by changing the polarity of electrodes // *Green Chem.* 2022 - V. 24. - P. 1132-1140. doi: 10.1039/D1GC03975J.

28. Lebedev A. N., Rodygin K. S., Mironenko R. M., Saybulina E. R., Ananikov V. P. Metal-catalyzed chemical activation of calcium carbide: new way to hierarchical metal/alloy-on-carbon catalysts // *J. Catal.* 2022 - V. 407. - P. 281-289. doi: 10.1016/j.jcat.2022.01.034.
29. Mironenko R. M., Saybulina E. R., Stepanova L. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Sustainable hydrogenation of vinyl derivatives using Pd/C catalysts // *Catalysts* 2021 - V. 11. - № 2. - P. 179. doi: 10.3390/catal11020179.
30. Mironenko R., Saybulina E., Trenikhin M., Izmailov R., Lotsman K., Rodygin K., Ananikov V. P. Comparing separation vs. fresh start to assess reusability of Pd/C catalyst in liquid-phase hydrogenation // *ChemCatChem* 2021 - V. 13. - № 16. - P. 3656-3661. doi: 10.1002/cctc.202100631.
31. Rodygin K. S., Lotsman K. A., Samoylenko D. E., Kuznetsov V. M., Ananikov V. P. Towards sustainable carbon return from waste to industry *via* C₂-Type molecular unit // *Int. J. Mol. Sci.* 2022 - V. 23. - № 19. - P. 11828. doi: 10.3390/ijms231911828.
32. Samoylenko D. E., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Sustainable application of calcium carbide residue as a filler for 3D printing materials // *Scientific Reports* 2023 - V. 13. - № 1. - P. 4465. doi: 10.1038/s41598-023-31075-z.
33. Rodygin K. S., Gyrdymova Y. V., Ananikov V. P. Calcium carbide residue - a key inorganic component of the sustainable carbon cycle // *Russ. Chem. Rev.* 2022 - V. 91. - P. RCR5048. doi: 10.1070/RCR5048.
34. Lotsman K. A., Rodygin K. S. Calcium carbide residue – a promising hidden source of hydrogen // *Green Chem.* 2023. doi: 10.1039/D2GC04932E.