Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики

Российский научный фонд

ИХТЦ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики

Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

9 – 10 октября 2023

Томск 2023

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики [Электронный ресурс]: сборник тезисов научной школы молодых ученых. Россия, Томск, 9 – 10 октября 2023 г. / под ред. О.В. Водянкиной – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2023. – 57 с. – URL: https://nccp.tsu.ru

Сборник содержит тезисы пленарных лекций и постерных докладов научной школы молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики». Тезисы представлены на русском языке. Сборник будет интересен студентам, аспирантам и ученым, занимающимся исследованиями в области катализа, физической химии и ресурсосберегающей энергетики.

Школа проводится при поддержке Российского Научного Фонда на основании соглашения №19-73-30026 от 13.04.2023.

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54

Редакционная коллегия
О.В. Водянкина, д.х.н., профессор КФКХ ХФ ТГУ
Ю.А. Белик, ассистент КФКХ ХФ ТГУ
К.Л. Тимофеев, КФКХ ХФ ТГУ

Реакция каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту: термодинамический и кинетический анализ

А. В. Котов*, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*asdfec01@yandex.ru

Одним из наиболее известных методов переработки многоатомных спиртов является каскадное окислительное превращение глицерина в моно-, ди- и трикарбоксильные соединения в щелочных средах на различных катализаторах [1]. Такой подход экологически небезопасен и требует последующей очистки и разделения продуктов превращения глицерина. Однако, из литературы известно [2], что процесс окислительного превращения глицерина в молочную кислоту может протекать и без участия щелочного агента.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту. В процессе каскадного превращения глицерина протекает несколько последовательных стадий: глицерин дегидрируется до дигидроксиацетона и глицеральдегида, которые находятся в динамическом равновесии между собой. Затем протекают 2 конкурирующих процесса: первый процесс – дальнейшее окисление глицеральдегида в глицериновую кислоту и последующее образование смеси различных органических кислот. Второй включает дегидратацию глицеральдегида и дигидроксиацетона в 2-гидроксипропеналь и пирувальдегид. Эти промежуточные соединения также находятся в равновесии между собой. Далее протекает реакция диспропорционирования альдегидов с образованием молочной кислоты.

Схема расчета включает поиск структур переходных состояний (ПС) в газовой фазе. Затем, для учета влияния растворителя, производился поиск и оптимизация ПС с использованием модели PCM и включением в структуры ПС одной явной молекулы воды. Для определения наиболее вероятного пути реакции без участия гетерогенного катализатора в газовой фазе и в водном растворе была проведена оптимизация геометрии всех структур интермедиатов и расчет их частот колебаний с помощью программного пакета Gaussian`09 на уровне теории B3LYP-D3/6-311G(d,p).

Показано, что без учета растворителя барьеры активации в стадиях изомеризации и дегидратации достигают значений $\Delta G^{\#}$ от 50,0 до 65,0 ккал/моль. Оценка роли растворителя, связанной с сольватацией при включении в структуру ПС одной явной молекулы воды, показала, что $\Delta G^{\#}$ понижается на 10-20 ккал/моль во всех стадиях дегидратации/изомеризации исследуемого механизма. Однако, включение молекулы воды в ПС стадии гидридного сдвига в равновесии глицеральдегид – дигидроксиацетон не приводит к снижению $\Delta G^{\#}$ = 36,4 ккал/моль, что согласуется с литературными данными [3], это связано с одновременным переносом гидрид-иона с первичного атома C(1) на вторичный атом C(2) и переносом протона от OH-группы на кето-группу C=O. Понижение активационных барьеров в стадиях дегидратации/изомеризации происходит вследствие образования устойчивых семи-центровых циклических ПС за счет дополнительных водородных связей и одновременного переноса протонов. Превращение глицеральдегида в 2-гидроксипропеналь и последующая его изомеризация в пирувальдегид обладают самыми низкими энергетическими барьерами, что позволяет заключить, что в гомогенной системе этот путь реакции наиболее вероятен. Изучение механизма реакции каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту в гомогенной системе позволит предложить механизм протекания этой реакции с использованием гетерогенных катализаторов, и, таким образом, определить наиболее эффективный катализатор.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-73-30026).

Список литературы

1. H. Kishida et al., *Chemistry Letters*, **2005**, 34 (11), 1560–1561.
2. K. L. Timofeev, O. V. Vodyankina, Reaction Chemistry & Engineering, **2021**, 6 (3), 418–440.
3. R. S. Assary, L. A. Curtiss, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 115 (31), 8754–8760.