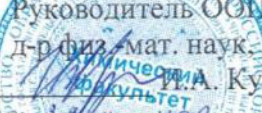


Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, доцент

 И.А. Курзина

« 22 » мая 2018 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы
(диссертации)

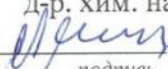
**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА, ВЫДЕЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ
СОЛЕЙ ИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ**

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре
направление подготовки **04.06.01** – Химические науки

Поздняков Максим Александрович

Научный руководитель

д-р. хим. наук, профессор

 А.Г. Филимошкин

подпись

« 22 » мая 2018 г.

Автор работы

аспирант

 М.А. Поздняков

подпись

Томск-2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Стоит помнить, что бифункциональные молекулы ГО, несмотря на простоту химической формулы (СНО-СНО), в водных растворах существуют в виде сложных ассоциатов, гидратов, их димеров и тримеров (т.н. *n*-меров), что создает дополнительные сложности при проведении химических реакций с участием диальдегида в мономерной форме СНО-СНО. Несмотря на использование комплексных подходов к исследованию структуры водных растворов коммерческого ГО, в некоторых из этих работ приведены неоднозначные толкования их структуры. Но даже и эти работы немногочисленны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в рамках выполнения НИОКР по теме: «Разработка новой технологии получения синтетического ванилина» 5098ГУ1/2014 от 26.12.2014.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

Цель работы – как исследование механизма окисления коммерческого ГО (КГО) азотной кислотой в водных растворах при различных условиях для проведения управляемых синтезов ГК, так и разработка научно обоснованных методов выделения чистой ГК, в т.ч. в виде её солей на основе контролируемой совокупности известных обменных реакций.

Задачи диссертационной работы:

1. Провести количественное определение динамики мономерной формы СНО-СНО (МГО), содержащейся в водных растворах коммерческого ГО при различных условиях.

2. В рамках работ по определению величины индукционного периода реакции окисления ГО, оценить роль HCl в реакции окисления КГО до ГК.

3. Определить оптимальные условия синтеза ГК методом математического планирования эксперимента с учётом динамики МГО и механизма её окисления до ГК и ЩК.

4. Определить оптимальные количества осадителя (CaCO_3), необходимые для полного выделения целевой ГК из реальных и модельных смесей, посредством изучения влияния pH на конечные составы смесей кальциевых солей ГК и ЩК с использованием классических диаграмм ступенчатой диссоциации ГК и ЩК.

5. С целью создания лабораторных регламентов синтеза ГК и её натриевой соли (NaGK), исследовать температурные зависимости растворимости в воде, составы кристаллогидратов, термическую стабильность кальциевой соли ГК (CaGK) и NaGK , значения которых отсутствуют в литературе.

6. С целью оценки возможности масштабирования предложенных синтетических методов выполнить синтезы ванилина и аллантаина из полученных и товарных образцов ГК и NaGK .

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит результаты как исследования процессов разрушения *n*-меров в растворах ГО, так и изучения индукционных периодов окисления **КГО**. Известно, что водные растворы **КГО** содержат преимущественно *n*-меры (димеры и/или тримеры со структурой диоксана) которые, однако, при особых условиях могут быть превращены в структуры с

одной или двумя альдегидными группировками (**САГ**). Поскольку окисление **КГО** до ГК азотной кислотой в растворе протекает в присутствии значительных количеств **HCl**, нами было сделано предположение, что в растворах **КГО** с добавлением **HCl** будут накапливаться **САГ** III-V (Рис. 1)

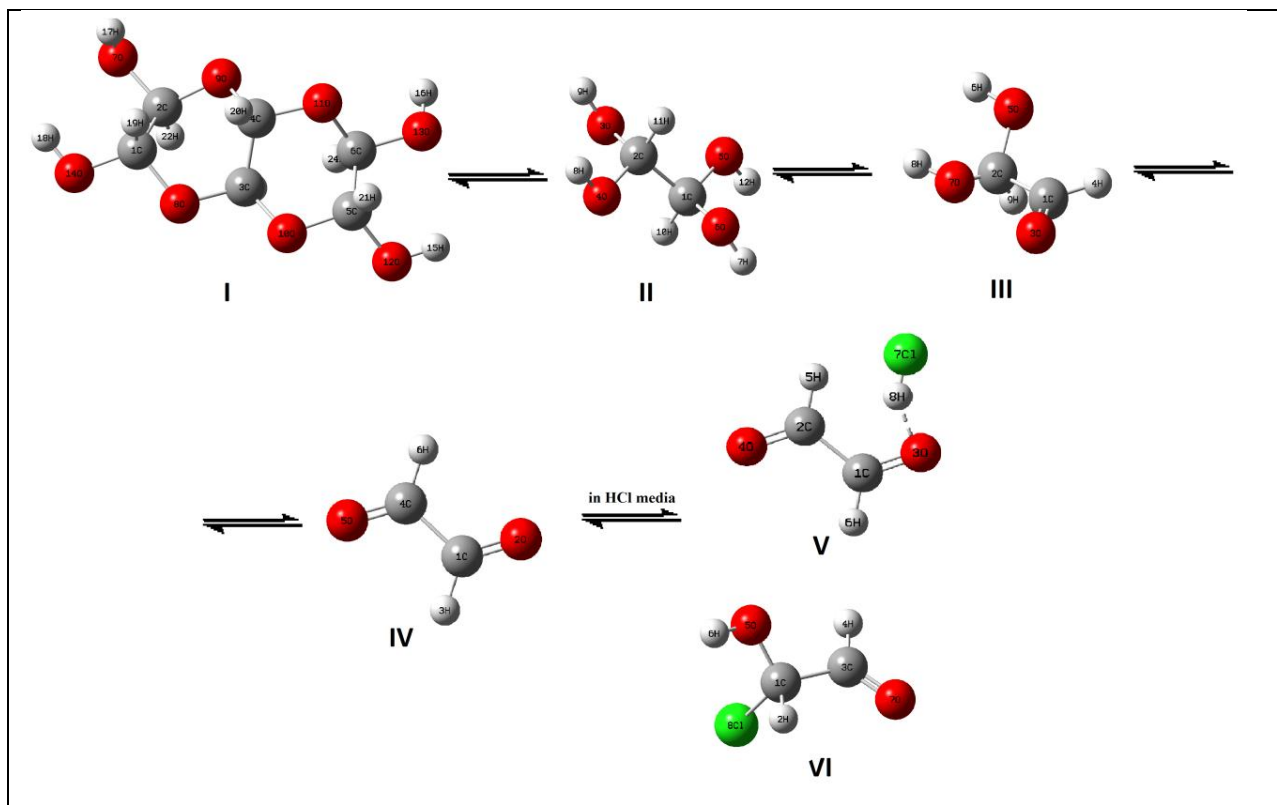


Рисунок 1. Gaussian оптимизированные структуры тримердигидрата **ГО** (**I**), тетрала **МГО** (**II**), – диола **МГО** (**III**), **МГО** (**IV**), **МГО...HCl** ассоциата (**V**), 2-хлоро-2-гидроксиацетальдегида (**VI**) и их взаимопревращения в водных растворах **КГО**

Выбор точного и экспрессного метода определения **САГ** в каждый момент времени, однако, затруднительно. Лишь электронная спектроскопия обладает всеми требуемыми свойствами и позволяет определить общую концентрацию **САГ** в растворах по поглощению $n-\pi^*$ перехода в карбонильных ($C=O$) группах. С помощью квантово-химического пакета Gaussian были рассчитаны УФ спектры поглощения форм II-V и свободные энергии Гиббса.

В качестве объектов исследования последовательным разбавлением были приготовлены водные растворы **КГО**:HCl = 1:1 трёх концентраций: 3.0; 1.5 и 0.5 моль/л. Аналогично готовят серию водных растворов **КГО**, не содержащих HCl. Растворы термостатируют при 30, 50 и 60 °С. Поглощение растворов определяют через заданные промежутки времени в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Поскольку экспериментальные УФ спектры системы **КГО**:HCl содержат только полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 270$ нм, можно считать, что в данных растворах среди форм **SAG** происходит накопление преимущественно ассоциатов **МГО...HCl** с $\varepsilon_{\text{расч}} = 65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Интересно отметить, что УФ спектры свежеприготовленных растворов **КГО** имеют полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 287$ нм очень с низкой интенсивностью поглощения, которая в течение недели практически не растёт. Таким образом, добавление HCl к растворам **КГО** приводит к разрушению его *n*-меров и возникновению гипсохромного сдвига из-за преимущественно накопления среди **САГ** ассоциата **МГО...HCl**.

Для расчёта концентраций форм **V** использовали закон Бугера-Ламберта-Бера, а экспериментальные данные ограничили величиной $A \leq 1$. Все зависимости имеют линейный характер, а коэффициенты корреляции R^2 близки к 1. Установлено, что реакция разрушения *n*-меров в **КГО** является реакцией 1 порядка. Константы скорости (*k*) и энергии активации (E_a) реакций разрушения *n*-меров рассчитаны по уравнению Аррениуса

Таким образом, по уравнению Аррениуса нами определена *кажущаяся* E_a .

На вторые сутки наблюдения, в экспериментальных спектрах поглощения систем **КГО**:HCl с ростом полосы с $\lambda_{\max} = 270$ нм начинает проявляться дополнительное плечо в диапазоне 210-230 нм. Эта полоса, как показано квантово-химическими расчётами, принадлежит *n*- σ^* переходу в C–Cl группе молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида (**2-X-2-ГА**) концентрации достигает на 2 сутки достигает $1.31 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\varepsilon = 765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Оценка индукционного периода реакции окисления растворов коммерческого глиоксала

Ранее в работе было обнаружено изменение индукционного периода ($\tau_{\text{инд}}$) экзотермической реакции окисления и существенное изменение выходов целевой **ГК** в зависимости от условий эксперимента. Таким образом, варьируя ряд определённых параметров, можно управлять скоростью генерирования формы **V** в растворе и, как следствие, управлять выходом **ГК** и $\tau_{\text{инд}}$. Для оценки влияния параметров процесса на величину $\tau_{\text{инд}}$ мы использовали HNO_3 как особый «химический зонд», откликающийся в растворе лишь на **САГ**.

Для точного определения температурных изменений происходящих в реакционных средах, нами была использована установка на базе Arduino, температурного датчика типа TD18S20 в закрытом исполнении и модуля чтения/записи SD-карт для хранения зарегистрированных данных. Предложенная установка позволяет регистрировать температуру реакционной среды не чаще 1 раза в секунду (аппаратное ограничение) с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Результат работы установки – временные зависимости температуры реакционных сред, по дифференциальной форме которых установлены величины $\tau_{\text{инд}}$ при разных условиях. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что при наличии в реакционной смеси HCl увеличение температуры приводит к экспоненциальному снижению величин $\tau_{\text{инд}}$. Удвоение количества HCl в системе снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 1,5-2,5 раза, а увеличение времени экспозиции в 3 раза снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 2,0-2,3 раза. Таким образом, варьирование параметров процесса позволяет контролировать образование **САГ**, которые и вступают в реакцию окисления.

Глава 2 посвящена разделению глиоксалевой и щавелевой кислот. Здесь приведены подходы к анализу смесей продуктов окисления ГО с целью

установления оптимального количества осадителя. Также был установлен ряд свойств (растворимость при разных T , состав кристаллогидратов), использованных при составлении лабораторных регламентов. Нами предложен эксперимент по анализу продуктов осаждения, полученных добавлением к реакционным смесям (продукты окисления КГО (a) и модельная смесь из товарных ГК, ЩК и HCl (b)) разного количества осадителя – со временем общая масса осадка увеличивается за счёт накопления непрореагировавшего осадителя, а количество глиоксалата кальция (CaГК) в смеси уменьшается. Осадитель, вступая в реакцию с кислотами нейтрализует их, генерируя катионы Ca^{2+} для осаждения ГК и ЩК. Оптимальное количество осадителя, как бы это не показалось странным на первый взгляд, может быть установлено обычным кислотно-основным титрованием NaOH смеси продуктов окисления ГО. Таким образом, для наиболее полного выделения ГК из продуктов окисления ГО нужно знать их точный объём и добавить при интенсивном перемешивании оптимальное количество CaCO_3 (0,5 моль на каждый моль обнаруженных H^+) и отделить образовавшийся осадок. Оптимальное количество CaCO_3 может быть установлено по предложенной формуле.

В результате добавления оптимального количества CaCO_3 , ГК и ЩК образуют механическую смесь осадков своих кальциевых солей. После установления её состава трилонометрическим титрованием доступных катионов Ca^{2+} , она может быть переработана в водный раствор ГК или твёрдую NaГК. Для этого, в суспензии смеси осадков кальциевых солей медленно вводили растворы товарных ГК или Na_2CO_3 . Равновесия протекающих в растворах реакций обмена смещены в сторону образования продуктов реакции, при этом в обменные процессы CaЩК не вступает. Подобное поведение может быть объяснено тем, что произведение растворимости (ПР) продуктов реакции $<$ ПР исходных веществ, при этом ПР (CaЩК) $<$ ПР (CaCO_3). Стоит отметить, что для получения большего выхода

обменная реакция должна протекать соединениями в растворе, т.к. в случае нарушения этого правила реакция начинает происходить вблизи границы частиц солей, что приводит к образованию на их поверхности плотных оболочек продуктов обмена, препятствующих последующему растворению СаГК.

Стоит отметить тот факт, что в литературе не встречаются данные о свойствах солей ГК. Было, установлено, что кристаллогидрат СаГК содержит 2 молекулы воды, тогда как в литературе встречаются данные о полугидрате. Растворимость солей изменяется линейно и при этом не происходит изменений в структурах кристаллогидратов. Соли устойчивы к повышенным температурам (до 100 °С) в течении минимум 24 часов и не изменяют своего состава. При нагреве до соответствующих значений происходит их разрушение по сложному механизму.

Глава 3 посвящена математическому моделированию процесса окисления коммерческого глиоксаля до глиоксалевой кислоты. В данной главе приводятся результаты оптимизации процесса окисления. Используя данные о влиянии ряда параметров на $\tau_{\text{инд}}$, была выполнена серия экспериментов по установлению модели связывающей ряд параметров процесса (факторы оптимизации) и выход ГК (параметр оптимизации), табл. 2. Дополнительные условия – количество HNO_3 эквивалентно окисляемому КГО и её дробное добавление для контроля за температурой процесса.

Таким образом, после соответствующей математической обработки данные серии из 4 типов экспериментов позволили, установить формулу математической зависимости. Стоит отметить, что коэффициент двойного взаимодействия оказался незначим и был исключён из формулы модели. Полученная модель проходит проверку по критерию Фишера и адекватно описывает систему ($F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$). Стоит отметить, что в уравнении модели коэффициент $X_2 > X_1$, а значит, увеличение количества HCl в системе

приводит к большему увеличению выхода в реакции, что хорошо согласуется с предыдущими экспериментами.

С использованием полученной модели были рассчитаны значения при некоторых дополнительных условиях. При экспериментальном воспроизведении данных условий было установлено, что в определённом диапазоне (до 1,4 моль HCl / 1 моль ГО) экспериментальные данные достаточно хорошо коррелируют с расчётными, однако в дальнейшем отклонение от линейности достигает 10% и более, причём из-за аппаратного оформления подобное отклонение выше для процесса, проводимого при 70 °С. Тем не менее, нами установлены оптимальные условия проведения низкоселективной реакции окисления, позволяющие достигать выходов до 80 %.

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: Поздняков Максим mks123@yandex.ru / ID: 3144174

Проверяющий: Поздняков Максим (mks123@yandex.ru / ID: 3144174)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://www.antiplagiat.ru>

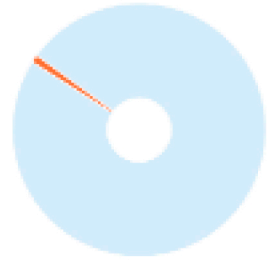
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 3
Начало загрузки: 23.05.2018 12:28:33
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: ФУЛЛ НД аспиранта
Размер текста: 1161 кБ
Символов в тексте: 25646
Слов в тексте: 3294
Число предложений: 166

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 23.05.2018 12:28:35
Длительность проверки: 00:00:01
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
0,85%	0%	99,15%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	0,85%	0,85%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/...	http://lib.tpu.ru	12 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	2	2
[02]	0%	0,28%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/...	http://lib.tpu.ru	09 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	0	2
[03]	0%	0,24%	Акбашева Э.Ф.	http://lomonosov-msu.ru	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	0	1

В соответствии с п. 3.2 «Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА, ВЫДЕЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ СОЛЕЙ ИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ» Позднякова М.А. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина