
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

3. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных факторов // Ползуновский вестник. Раздел Экология. 2013. № 1. С. 287–289.
4. Макарова А.В., Тюпина Е.А., Жаркова В.О., Эршова Я.Ю., Крупская В.В. Сорбция SR-90 и CS-137 на монокатионных формах бентонита Таганского месторождения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31, № 10. С. 16–18.

УДК 547-313

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ *l*-ЛАКТИДА ПРИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ *l*-МОЛОЧНОЙ
КИСЛОТЫ**
**KINETIC FEATURES OF *l*-LACTIDE PRODUCTION BY CATALYTIC
DEPOLIMERIZATION OF OLIGOMERS OF *l*-LACTIC ACID**

Салей Д.С., Ботвин В.В.
Saley D.S., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: saleydasha@gmail.com

Research is devoted to study of racemization of *l*-lactic acid oligomers and kinetics of their depolymerization into *l*-lactide in the presence of catalyst of different nature. It was shown that basic active sites of the catalyst effect on chirality of oligomers and lead to formation of *meso*-lactide.

Полилактид (ПЛ) является одним из наиболее перспективных полимеров, используемых не только в медицине, но и в производстве упаковочных материалов [1]. ПЛ является продуктом реакции полимеризации с раскрытием цикла *l*-лактида, образованного при каталитической деполимеризации олигомеров *l*-молочной кислоты. Полученный *l*-лактид может содержать примеси других изомеров, *мезо*- и *d*-лактидов, вследствие процесса рацемизации [2]. В настоящее время согласно литературным данным процесс рацемизации олигомеров молочной кислоты не достаточно изучен, что затрудняет «эволюцию» новых способов синтеза оптически чистого *l*-лактида. Кроме того, вопрос, касающийся кинетики реакции деполимеризации олигомеров молочной кислоты в лактид, также остается открытым.

Целью работы является изучение рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты и кинетики их деполимеризации в *l*-лактид в присутствии катализаторов различной природы.

Исследование рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты проводили при температурах 120, 140, 160 и 180 °С в присутствии Al₂O₃, ZnO и MgO в качестве катализаторов. Олигомеры (*l*-ОМК) получали из 80 %-ного раствора *l*-молочной кислоты (Sigma Aldrich) методом поликонденсации при постепенном повышении температуры от 130 до 180 °С и последующем снижении давления от 500 до 100 мбар в течение 5 часов. Молекулярно-массовые характеристики олигомеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а функциональный состав – методом ИК-спектроскопии.

Полученные олигомеры и 1 масс.% катализатора помещали в реакционную колбу и выдерживали при выбранной температуре в течение 1 часа. После этого фильтровали растворенные в хлороформе олигомеры для удаления из системы частиц оксида и сушили их в вакуумном сушильном шкафу при температуре 30 °С и давлении 10 мбар. Далее готовили раствор олигомеров в хлороформе (0,1 г/10 мл) из высушенных под вакуумом олигомеров и определяли оптический угол вращения (α) поляриметрическим методом.

Кинетические эксперименты проводили при температуре 210–240 °С и давлении 10–15 мбар, отбирая пробы в течение равных промежутков времени. Содержание всех изомеров лактида определяли методом газовой хроматографии на хиральной колонке Agilent Cyclosil-

В Chiral Column (30 m x 0,25 mm x 0,25 mkm).

Согласно результатам ГПХ характеристики полученного *l*-ОМК имели следующие значения: среднemasсовая молекулярная масса – 1300 г/моль, среднечисловая молекулярная масса – 850 г/моль и степень полидисперсности – 1,53. На рисунке 1 представлен ИК-спектр *l*-ОМК. Спектр содержит характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям С=О-групп в области 1750 см⁻¹, ОН-групп – в области 3600–3300 см⁻¹ и С-Н-связей в метильной и метиновых группах – в области 3000–2800 см⁻¹.

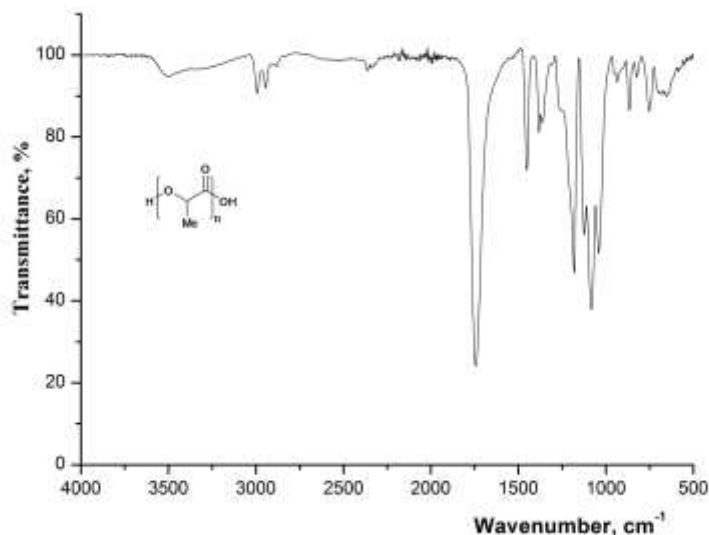


Рис.1. ИК-спектр *l*-ОМК

В ходе исследований процесса рацемизации олигомеров молочной кислоты в присутствии разных по природе катализаторов отметили, что во всех случаях происходит увеличение оптического угла вращения с увеличением температуры процесса. Причем наибольшая степень рацемизации наблюдалась в присутствии MgO, имеющего основную природу.

Основные центры MgO способствуют отрыву протонов метиновых групп олигомера, которые впоследствии через образование енольного интермедиата обратно присоединяется к атому углерода, изменяя его хиральность, что приводит в итоге к изменению угла оптического вращения олигомера в целом. Предполагаемый механизм реакции рацемизации представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Предполагаемый механизм рацемизации олигомера на поверхности катализатор

Таким образом, на основе проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что основность применяемого катализатора способствует наибольшей рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-00534).

Список литературы

1. Таксекеев М.С., Евремова Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК : Аналит. обзор. Алматы : НЦ НТИ, 2009. 200 с.
2. Dai L., Liu R., Si C. A novel functional lignin-based filler for pyrolysis and feedstock recycling of poly(L-lactide) // Green Chemistry. 2018. 20. P.1777–1783.

УДК 547.481

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ГЛИОКСАЛЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ FEATURES OF GLYOXALIC ACID OBTAINMENT BY GLYOXAL OXIDATION WITH NITRIC ACID IN THE PRESENCE OF HYDROHALIC ACIDS

Саликов А.С., Поздняков М.А., Жук И.В., Ботвин В.В.
Salikov A.S., Pozdniakov M.A., Zhuk I.V., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: kanvas15@gmail.com

Glyoxylic acid (GA) is a reagent for fine organic synthesis and there are many ways to obtain it, but liquid phase oxidation of glyoxal (GL) is one of the most optimal. The paper discusses the features of the process of GA obtaining by the method of GL oxidation in the presence of hydrohalic acids.

Глиоксалева кислота (ГК) используется как основной компонент в тонком органическом синтезе важнейших соединений, таких как аллантоин, фтивазид, ванилин и др., которые используются в медицине, пищевой и косметической промышленности [1]. На текущий момент существуют различные методы получения ГК. Окисление глиоксаля (ГО) азотной кислотой – один из наиболее востребованных способов [1], но в литературе практически нет упоминаний об особенностях протекания этого процесса в присутствии галогенводородных кислот (HHal), что затрудняет дальнейшее совершенствование методов получения ГК. В связи с этим, детальные исследования процесса окисления ГО в ГК в присутствии HHal являются в настоящее время актуальными, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Целью работы является исследование особенностей получения ГК методом окисления ГО азотной кислотой в присутствии HHal, поиск эффективных способов выделения ГК из реакционных смесей и её превращение в товарные 50 %-ные водные растворы.

Были проведены эксперименты по окислению ГО азотной кислотой при температурах 40 и 60 °С в присутствии различного количества HHal (HF/HCl/HBr). Для проведения окисления к водному раствору ГО добавляли HHal, перемешивали в течение 30 минут при заданной температуре и затем вносили HNO₃. Выход ГК определяли через её кальциевую соль – Ca(ГК)₂. Для получения Ca(ГК)₂ реакционную смесь, содержащую в себе ГК, щавелевую кислоту (ЩК), непрореагировавший ГО и остатки неорганических кислот, обрабатывали MgO, выступающего реагентом-осадителем, до достижения рН системы 7-8. В результате осаждения и нейтрализации системы образовывался осадок MgЩК, который отделяли фильтрованием вместе с избытком MgO. К фильтрату, содержащему глиоксилат магния приливали раствор CaCl₂ в количестве 0,5 моль на каждый моль окисленного ГО. Полученный осадок Ca(ГК)₂ отделяли фильтрованием. Выходы Ca(ГК)₂ при различных условиях представлены в таблице.

Для синтеза ГК к полученному Ca(ГК)₂ добавляли трехкратный объём воды и приливали концентрированный раствор HF в количестве 2 моль на каждый моль Ca(ГК)₂.