
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

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 аллантаин, 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.

Полученный разбавленный водный раствор ГК отфильтровывали от осадка и концентрировали при 60 °С и давлении 50 мбар до достижения массовой доли кислоты, равной 50 %.

По результатам серии экспериментов установлено, что наибольший выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$, равный 72–75 %, при гомогенном окислении ГО смесью $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ($\text{ГО}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:1,4:1$) при температуре 60 °С. Применение в процессе синтеза HF приводит к снижению выхода $\text{Ca}(\text{ГК})_2$. Опираясь на общие представления о механизме взаимодействия альдегидов и HNaI [2], можно предположить, что сила кислоты напрямую влияет на её способность разрушать олигомерные/циклические формы ГО, переводя их в мономерную форму, подвергающуюся окислению.

Т а б л и ц а

Выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ при варьировании условий окисления ГО

Реагент	Температура, °С	Мольное соотношение $\text{HNaI}:\text{ГО}$	Выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$, %
HF	40	0,6:1	28,2
		1:1	35,4
		1,4:1	24,2
	60	0,6:1	23,0
		1:1	14,0
		1,4:1	55,8
HBr	40	0,6:1	9,4
		1:1	9,7
		1,4:1	3,2
	60	0,6:1	42,2
		1:1	21,7
		1,4:1	32,5
HCl	40	0,6:1	57,6
		1:1	51,9
		1,4:1	11,9
	60	0,6:1	51,7
		1:1	18,4
		1,4:1	75,0

В ряду HNaI раствор HF имеет самую низкую константу диссоциации ($6,8 \cdot 10^{-4}$), что и вызывает снижение выходов $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ до 55,8 % по сравнению с синтезом с HCl . Применение в процессе синтеза HBr также приводит к более низким выходам $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ по сравнению с оптимальными условиями. Это может быть связано с протеканием наряду с основной реакцией побочной реакции окисления бромид-аниона Br^- нитрат-анионом NO_3^- до молекулярного брома, что приводит, с одной стороны, к одновременному нецелевому расходованию сразу двух компонентов окисляющей смеси, приводящему к недоокислению ГО, с другой стороны, неселективному окислению ГО молекулярным бромом, что в совокупности и снижает выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ до 59,2 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках 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).

Список литературы

1. Поздняков М. А., Жук И. В., Ляпунова М. В. и др. Глиоксалева кислота. Способы её получения, выделения и кристаллизации // Изв. Акад. Наук, сер. Хим. 2019. №3. С.1–8.
2. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Скорости, равновесия и механизмы реакций. Москва : Мир, 1972. 534 с.