

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Богданова М.А.⁽¹⁾, Малышев А.Н.⁽¹⁾, Пермякова А.Е.⁽¹⁾,
Остроушко А.А.⁽¹⁾, Микушина Ю.В.⁽¹⁾, Шишмаков А.Б.⁽¹⁾,
Тумашов А.А.⁽¹⁾, Курмачева В.С.⁽²⁾, Меньшиков С.Ю.⁽³⁾*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Уральский государственный горный университет
620142, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

С использованием методов ИК- и ПМР-спектроскопии, а также метода ВЭЖХ, изучен качественный состав продуктов перекисного жидкофазного окисления глиоксаля производства компании Новохим (Томск) в присутствии катализаторов – наноразмерных серебросодержащих образцов. В данной реакции были использованы образцы, включающие серебро в разных формах, и представляющие интерес также для жидкофазного окисления компонентов водного раствора этиленгликоля, из которого был получен глиоксаль. Первый образец был получен в виде композиций оксид алюминия – серебро методом сжигания нитратных прекурсоров в присутствии ПВС или ПВП, второй – путем карбонизации различных количеств AgNO_3 с сахарозой и порошковой целлюлозой. Удельная поверхность образцов была определена на приборе для измерения удельной поверхности и пористости Sorbi – MS. Причем общая удельная поверхность образца на углеродном носителе оказалась практически на порядок больше, чем на оксидном. В то же время при каталитическом окислении для образцов серебра на носителях обнаруживается индукционный период, который более продолжителен для образца с углеродным носителем из-за его меньшей смачиваемости в водном растворе.

При проведении холостого опыта по окислению глиоксаля в щелочной среде в отсутствие катализаторов, наряду с основным продуктом окисления, щавелевой кислотой, методом ВЭЖХ обнаружено присутствие гликолевой кислоты. Пробоподготовка оксидата холостого опыта проводилась нейтрализацией избытка щелочи кондуктометрическим титрованием HCl . Впоследствии синглет двух эквивалентных протонов гликолевой кислоты был обнаружен и в спектрах ПМР при изучении порошков оксидатов, полученных каталитическим окислением также и в нейтральной среде. В качестве растворителей при регистрации спектров использовались D_2O и DMCO , в зависимости от того в каком виде (натриевых солей или смеси свободных кислот) порошки оксидатов были переданы для анализа. Обнаружение гликолевой кислоты свидетельствует о перегруппировке, протекающей на первой стадии окисления глиоксиловой кислоты, по реакции Канниццаро с образованием также щавелевой кислоты,

Авторы благодарят к.т.н. Федорова С.А. за определение удельной поверхности серебряных катализаторов.