

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕТУЛИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ И ПУТИ РЕАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

А. Р. Григорьева¹, Е. Н. Колобова¹, Р. Mäki-Arvela², D. Yu. Murzin²
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, bar0710@mail.ru

²Johan Gadolin Process Chemistry Centre
Abo Akademi University, FI-20500 Turku, Finland

Береста – крупнотоннажный отход переработки березы. На долю коры приходится 10–15 % от общего объема заготавливаемой древесины. В экстрактах из бересты преобладают циклические тритерпеноиды лупанового ряда, основным из которых является бетулин, его содержание колеблется от 10 % до 35 %. Бетулин и его оксо-производные проявляют биологическую активность широкого спектра и могут служить строительным блоком для создания лекарств нового поколения. Основным способом получения данных производных является окисление бетулина сильными и токсичными окислителями, содержащими хром и марганец. Этот метод является длительным и требует сложных стадий очистки, что делает его непригодным для крупномасштабного промышленного применения. Таким образом, существует необходимость в создании нового способа получения данных производных. Каталитический метод с использованием катализаторов на основе наночастиц (НЧ) серебра является одной из наилучших альтернатив решения данной проблемы, так как данный метод экономически и экологически более выгоден.

Ранее было проведено комплексное сравнительное исследование катализаторов на основе НЧ Ag, нанесенных на метагидроксид алюминия (бемит) и оксид алюминия, жидкофазного окисления бетулина. Было установлено, что реакция окисления бетулина на серебрясодержащих катализаторах является структурно-чувствительной, требующей определенного размера НЧ металла на поверхности носителя, а именно 2,9–3,0 нм. Целью настоящего исследования является выявление причин дезактивации и возможных путей реактивации Ag-содержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина.

Повторное использование катализатора $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в окислении бетулина показало практически полную его дезактивацию. Конверсия бетулина во втором цикле реакции составила

всего 2 % по сравнению с конверсией бетулина в первом цикле – 54 %. Для выявления причин такого каталитического поведения образец после первого цикла реакции был исследован методами РФЭС и ПЭМ ВР. Результаты исследований показали, что под действием реакционной среды средний размер наночастиц (НЧ) серебра увеличился до 38,6 нм по сравнению с образцом до реакции, для которого это значение составляло 2,6 нм. Кроме этого для образца после первого цикла реакции в 2,2 раза уменьшилась доля металлического серебра и в 9,6 раз увеличилась доля ионного серебра (Ag_2O). Таким образом, было сделано предположение, что дезактивация катализатора является следствием увеличения среднего размера НЧ Ag и уменьшения доли металлического Ag. С целью возобновления активности катализатор после первого цикла реакции был предобработан в смеси 20 % H_2 и 80 % N_2 при 300 °С. Однако конверсия бетулина для этого образца составила только 5 %, при этом средний размер НЧ Ag и доля металлического серебра составили 12,5 нм и 80 %, соответственно. Очевидно, что средний размер НЧ Ag и доля металлического серебра являются не единственными факторами определяющими дезактивацию нанесенных Ag катализаторов в окислении бетулина. Другим фактором может быть сильная адсорбция субстрата/продуктов или побочных продуктов на поверхности катализатора, в этом случае высокотемпературная обработка в H_2 при 300 °С привела, скорее всего, к карбонизации поверхности катализатора, что было подтверждено результатами РФЭС: содержание углерода увеличилось в 2,3 раза по сравнению с исходным материалом. Другим доказательством сильной адсорбции субстрата/продуктов или побочных продуктов на поверхности катализатора является появление CO_2 в продуктах реакции при обработке этого образца в атмосфере 100 % O_2 при 500 °С. Заметного восстановления активности катализатора удалось достичь после

последовательной обработки сначала в 100 % O₂ при 500 °С, затем в смеси 20 % H₂ и 80 % N₂ при 300 °С, конверсия бетулина для этого образца составила 41 %. Кроме того, средний размер НЧ Ag и вклад металлического серебра для этого образца составили 4,0 нм и 85 %, соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что дезактивация нанесенного серебряного катализатора в реакции окисления бетулина носит

кумулятивный характер и обусловлена увеличением среднего размера НЧ Ag, уменьшением вклада металлического серебра и сильной адсорбцией субстрата/продуктов на поверхности катализатора.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации №075-03-2021-287/6.

ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ Cu (II)-НЕОКУПРОИН (Nc), ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В ПММ

А. А. Дамзина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина 36, rector@tsu.ru

Неблагоприятная экологическая обстановка, переутомление и чрезмерные физические нагрузки приводят к уменьшению защитной способности организма, и как следствие к окислительному стрессу. Главная опасность окислительного стресса состоит в увеличении доли активных форм кислорода – свободных радикалов (СР), что способствует сердечно-сосудистым заболеваниям и некоторым видам рака. Одним из способов ингибирования образования СР является прием антиоксидантов. Наибольшее количество антиоксидантов поступает в организм человека при употреблении некоторых продуктов питания и напитков, например фруктово-ягодных соков.

На сегодняшний день, известны различные подходы для определения суммарного содержания АО (ΣАО). Однако наиболее оперативный

и экспрессный из них – метод CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity), который основан на образовании комплексного соединения Cu (I) с лигандом неокупроином (Nc), после восстановления ионов меди (II) при взаимодействии с раствором АО. Интенсивность окраски комплексного соединения Cu (I) – Nc, определяется методом спектрофотометрии (λ = 450 нм), и соответствует ΣАО. ΣАО вычисляют по градуировочной зависимости для X_{ст} и выражают в виде количества X_{ст}, производящего антиоксидантный эффект. Однако, найденное таким способом ΣАО может сильно отличаться от действительного суммарного содержания антиоксидантов из-за разной чувствительности определения X_{ст} и аналитов, присутствующих в пробе. Решением может быть использование алгоритма интервальной оценки

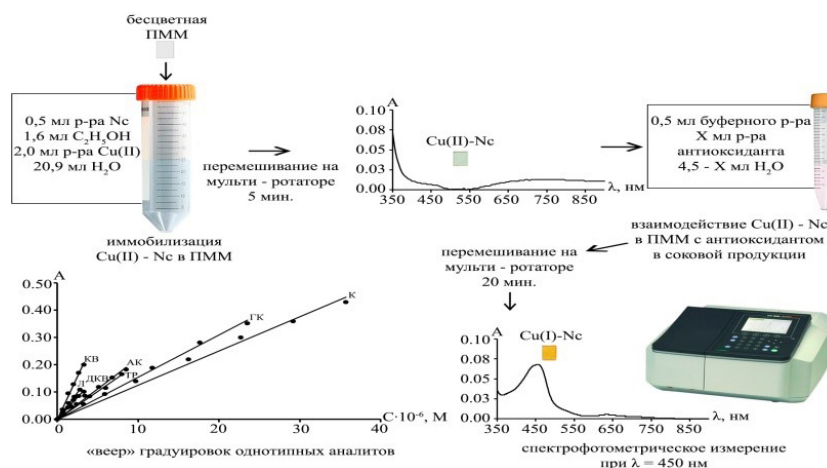


Рис. 1. Схема определения ΣАО с использованием системы Cu (II)-Nc-ПММ