

the IR-Fourier spectroscopy method, obtained and analyzed data of the main stages of the curing and post-curing process of photopolymers. Found the optimal parameters of printing in UV to prevent the destruction of the polymer and preserve its structural properties.

Keywords: photopolymer resin, degree of curing, methyl methacrylate, acrylonitrile, IR-Fourier spectroscopy.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

SOZONTOVA Angelina Sergeevna – graduate student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

STAROVOITOVA Natalia Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

USTIMOV Aleksandr Vladimirovich – Candidate of Chemical Sciences, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Pichugina A.I., Sozontova A.S., Starovoytova N.Yu., Ustimov A.V., Doluda V.Y. Research of photoinitiated copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile resins for additive technologies // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 91–97.

УДК 547.29, 542.957.2

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ Л-СОРБОЗЫ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.Ю. Цветков, А.И. Петрова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В.,
Долуда В.Ю., Сульман М.Г., 2025

Аннотация. Каталитическое окисление углеводов, таких как сорбоза, представляет собой важный процесс в химической и биохимической промышленности. Сорбоза, являясь сахаром, широко используется в производстве витаминов, сладких добавок и других пищевых продуктов. Однако для эффективного использования сорбозы в различных химических процессах необходимо преобразование её структуры, что может быть

достигнуто с помощью каталитического окисления. Особенности каталитического окисления сорбозы на гетерогенных катализаторах включают выбор подходящего катализатора, условия реакции (температуру, давление, растворитель) и механизмы взаимодействия между катализатором и субстратом. Цель данной работы – исследовать особенности каталитического окисления сорбозы на различных гетерогенных катализаторах, проанализировать механизмы реакций и оценить влияние различных факторов на эффективность процесса. Рассмотрение этих аспектов позволит глубже понять потенциал использования сорбозы в химической переработке и создать новые подходы к её каталитическому преобразованию. В данной работе при окислении сорбозы при равных условиях реакции были применены два гетерогенных платиновых катализатора, известных из научной литературы. Все образцы анализировали с использованием ВЭЖХ. Селективность по отношению к 2-кето-1-гулоновой кислоте определяли на основе этих аналитических данных.

Ключевые слова: окисление L-сорбозы, каталитическое окисление, гетерогенные катализаторы.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-4-97-104

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы на основе платины играют ключевую роль в процессе окисления углеводов благодаря своей высокой активности и селективности. Платиновые катализаторы обладают уникальными свойствами, которые позволяют эффективно активировать молекулы кислорода и способствовать окислению углеводов при относительно низких температурах. Однако несмотря на эти преимущества, каталитическое окисление сорбозы на платиновых катализаторах сталкивается с рядом проблем, таких как низкая селективность к целевым продуктам и образование побочных веществ. Важным аспектом является также влияние условий реакции (температуры, давления и выбора растворителя) на эффективность процесса. Понимание механизмов взаимодействия между платиновыми катализаторами и сорбозой позволяет разработать новые подходы к оптимизации реакционных условий и улучшению селективности [1].

В химической промышленности гетерогенные катализаторы обычно применяются для превращения моно- и дисахаридов в альдоновые кислоты. В большинстве распространённых способов окисления в качестве исходного материала используется относительно недорогая сорбоза. Ещё одним преимуществом такого подхода является биоразлагаемость продуктов окисления. В зависимости от катализатора и условий реакции (металлического центра, pH) различные углеродные центры в сорбозе могут подвергаться селективному окислению с образованием кетонов и карбоновых кислот. Таким образом, в этом процессе крайне важно контролировать как региоселективность, так и селективность по функциональным группам. Из-за высокой растворимости сахаров в воде эти гетерогенные реакции проводятся в системе с водной фазой с использованием металлического катализатора на твёрдой подложке (например, Pt или Pd на активированном угле, оксида кремния, оксида алюминия, полимере) и окислителя, чаще всего молекулярного кислорода, или в непрерывных процессах [2].

Было изучено несколько параметров, влияющих на превращение сорбозы в 2-кето-1-гулоновую кислоту. К ним относятся: температура процесса, pH раствора.

Катализаторы на основе платины, нанесенные на активированный уголь, диоксид кремния, оксиды металлов, полимеры и целлюлозу показали потенциал для крупномасштабного коммерческого применения. Системы на основе платины часто более активны при низкой концентрации катализатора, но имеют повышенную склонность к выщелачиванию катализатора на последующих этапах переработки.

Гетерогенное окисление глюкозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты часто ограничивается побочными реакциями, такими как разрыв связи C–C, что приводит к образованию смеси продуктов распада. Для синтеза 2-кето-L-гулоновой кислоты обычно используются каталитические системы Pt/C, Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂. Основными ограничениями этого процесса являются низкий выход окисленных продуктов и их отделение от побочных продуктов, образующихся при расщеплении сорбозы [3–4].

Селективность реакций каталитического окисления спиртовой группы C₁ сорбозы значительно ниже, чем альдегидной группы альдо-сахаров. Присутствие в молекуле кетозы двух концевых спиртовых групп, почти одинаково доступных для окисления, приводит к снижению избирательности процесса. Окисление сорбозы в 2-кетогулоновую кислоту – коммерчески важный процесс, поскольку 2-кетогулоновая кислота является промежуточным продуктом в производстве витамина С.

Однако окисление сорбозы происходит с очень низкой селективностью, а главным побочным продуктом реакции является 5-кетоглюконовая кислота, которая образуется в результате окисления C₆ группы субстрата.

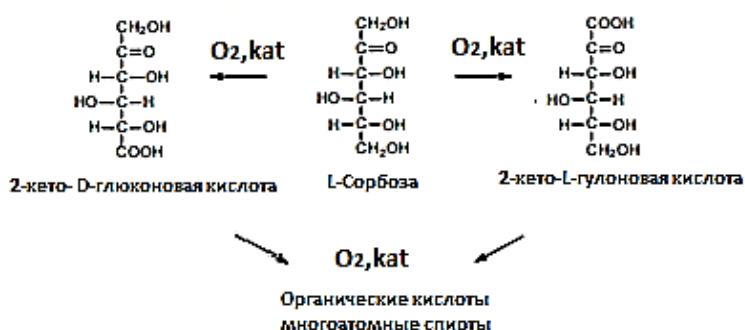


Рис. 1. Схема образования продуктов реакции окисления сорбозы

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика окисления сорбозы на гетерогенных катализаторах

Реактор термостатируют до 60–80 °C. Затем через штуцер загружают 0,5 г сорбозы и 0,1–0,15 г катализатора, 18,5 мл воды. Затем отдельно растворяют эквимолярное количество подщелачивающего агента NaHCO₃ в 6,5 мл воды, через штуцер приливают 1,5 мл этого раствора. В дальнейшем через каждые 30 мин в течение 2,5 ч приливают 1 мл NaHCO₃. После добавления всего количества NaHCO₃ реакцию ведут еще 30 мин. Общее время реакции составляет 3 ч. Температуру реакционной смеси поддерживают подачей в рубашку реактора из термостата. Устанавливают перемешивание реакционной массы подключением магнитной мешалки с количеством оборотов 1 000 об/мин. Затем подают кислород через штуцер из газового баллона, с помощью ротаметра устанавливают скорость 450 мл/мин.

Образцы реакционной смеси отфильтровали и проанализировали методом высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Методика идентификации сахарида методом ВЭЖХ

Содержание моносахаров в реакционной смеси определяли методом ВЖЭХ. В ходе анализа была использована хроматографическая система «Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014», снабженная рефрактометрическим детектором. Система оснащена вакуумным дегазатором, термостатом колонок и изократическим насосом с автоматической промывкой рабочих плунжеров, а также устройством очистки растворителя, игольным портом и аналитической колонкой из нержавеющей стали. В качестве неподвижной фазы был использован полимерный носитель Reprogel-Н. Колонка характеризовалась наличием 15 000 теоретических тарелок, а коэффициенты асимметрии пиков не превышали 1,005. В качестве подвижной фазы использовались вода, подкисленная серной кислотой. Скорость подачи элюента составила 0,5 мл/мин, давление на входе колонки 48 атм. Хроматографический анализ проводился при температуре 30 °С. Время анализа составляло 60 мин. Определение концентрации сахаров проводилось по стандартным веществам и соответствующим калибровочным зависимостям с использованием сорбозы и других сахаров. Идентификацию пиков сахаров осуществляли по ранее установленным временам удерживания. Затем рассчитали отношение суммы площадей характеристических пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта и с помощью калибровочных кривых определили концентрацию сахарида в пробе.

Для получения калибровочных кривых подготовили серию калибровочных растворов сахарида (1 %, 2 %, 3 %, 4 %).

Окисление сорбозы проводили с использованием различных условий: варьирования температуры, времени процесса, изменения способа подачи подщелачивающего агента (табл. 1).

Таблица 1
Условия проведения процесса каталитического окисления L-сорбозы

№ п/п	Температура, °C	Состав катализатора	pH _{нач.}	pH _{50%}	pH _{кон.}
1	60	Pt/Al ₂ O ₃	6,12	8,21	9,23
2	70	Pt/Al ₂ O ₃	5,18	7,01	6,12
3	80	Pt/Al ₂ O ₃	5,45	7,67	8,41

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении литературных данных [5–7] выявили, что лучшие результаты в процессе окисления моносахаридов, в том числе L-сорбозы, показали металлы платиновой группы, нанесенные на Al₂O₃. Поэтому в ходе данной работы провели серию опытов каталитического окисления сорбозы на платиновом гетерогенном катализаторе (Pt/Al₂O₃) с 3%-ой концентрацией Pt. Для изучения закономерностей влияния температуры на процесс окисления сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту опыты проводились в интервале температур 60–80 °C. Определяющими параметрами данного процесса являются селективность и конверсия. Зависимость селективности от температуры процесса представлена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость селективности и конверсии от температуры процесса

№ п/п	Температура, °C	Селективность, %	Конверсия, %
1	60	53,04	19,59
2	70	76,84	52,74
3	80	72,00	23,16

Из представленных данных видно, что наилучшая селективность была достигнута при 70 °C (76,84 %) и в данных условиях наблюдалась лучшая конверсия сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту (52,74 %). Это свидетельствует о том, что сорбоза является термолабильным соединением, и повышение температуры выше 70 °C ведет к образованию продуктов ее переокисления и, соответственно, к снижению селективности процесса. При проведении процесса при 60 °C наблюдали низкие значения как селективности, так и конверсии.

Стоит отметить, что время проведения процесса составляет 180 мин, поэтому результаты конверсии и селективности, представленные в таблице, соответствуют времени реакции – 180 мин. При добавлении подщелачивающего агента по методике, указанной в обзоре, дальнейшее каталитическое окисление сорбозы нецелесообразно. При проведении окисления сорбозы более 180 мин значения конверсии изменяются незначительно, что говорит об оптимально подобранном времени реакции. Зависимость конверсии L-сорбозы от времени проведения процесса в указанных условиях представлена на рис. 2.

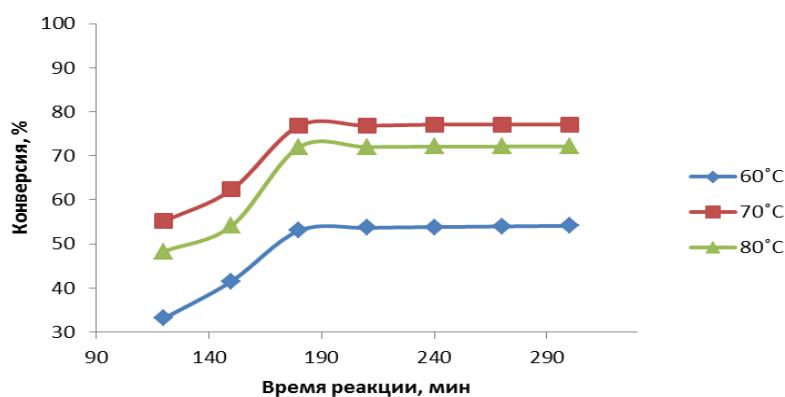


Рис. 2. Зависимость конверсии L-сорбозы от времени процесса

Согласно данным из источников [6–8], значение pH реакционной смеси оказывает существенное влияние на скорость и селективность реакции сорбозы. Для определения скорости подачи подщелачивающего агента была проведена серия экспериментов в подобранных оптимальных условиях:

- температура ведения процесса – 70 °C;
- перемешивание реакционной массы – 1 000 об/мин;
- масса сорбозы – 0,5 г;
- время эксперимента – 180 мин;
- масса катализатора – 0,1 г.

В ходе исследования рассматривали два варианта ввода подщелачивающего агента в реакционную смесь: однократное добавление эквимолярного количества NaHCO_3 и периодическое добавление в течение всего времени эксперимента. Зависимость изменения pH реакционной смеси от времени и выбранного способа ввода подщелачивающего агента представлена на рис. 3.

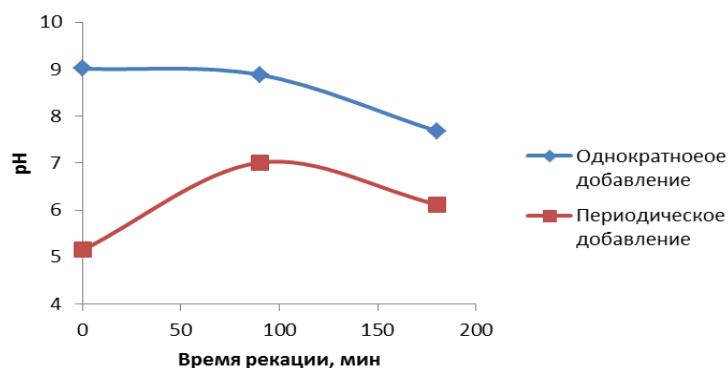


Рис. 3. Зависимость изменения pH реакционной смеси от способа ввода подщелачивающего агента

По представленным зависимостям видно, что однократное добавление NaHCO_3 приводит к повышению pH среды в течение всего процесса, что ведет к образованию побочных продуктов реакции. Периодическое добавление подщелачивающего агента оказывает положительное влияние на ход реакции окисления L-сорбозы и обеспечивает высокий выход целевого продукта.

Результаты изменения селективности процесса в зависимости от pH среды представлены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты изменения селективности процесса от pH среды

Вариант добавления	$\text{pH}_{\text{нач.}}$	$\text{pH}_{50\%}$	$\text{pH}_{\text{кон.}}$	Конверсия, %	Селективность, %
Однократное	9,01	8,88	7,68	61,52	56,11
Периодическое	5,18	7,01	6,12	52,74	76,84

Было определено экспериментально, что при периодическом добавлении NaHCO_3 в реакционную смесь наблюдаются более высокие значения селективности, нежели при однократном добавлении. В свою очередь, конверсия сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту больше в первом варианте. Это говорит о том, что при значениях $\text{pH} > 7$ реакция окисления сорбозы проходит с более высоким количеством побочных продуктов реакции, что влияет на селективность процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс окисления сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту зависит от многих факторов, в том числе от температуры ведения процесса и pH раствора. Подбор оптимальных условий приводит к повышению значений селективности и конверсии сорбозы. При повышенных значениях pH (более 7,5)

наблюдается образование побочных продуктов и снижение селективности. Оптимальная температура ведения процесса – 70 °С, повышение температуры ведет к образованию продуктов переокисления, понижение к падению значений селективности вследствие термолабильности сорбозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker L.R., Smith J.A. Catalytic Oxidation of Sugars: Mechanisms and Applications // *Journal of Catalysis*. 2018. Vol. 361, pp. 123–134.
2. Chen X., Wang Y. Platinum-based Catalysts for the Oxidation of Alcohols: A Review // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 335, pp. 45–56.
3. Gao Y., Liu H. Heterogeneous Catalysis for Sugar Conversion: A Review of Recent Advances // *Green Chemistry*. 2019. Vol. 21 (12), pp. 3221–3238.
4. Kumar S., Singh R. Platinum Nanoparticles on Supports: Synthesis and Catalytic Applications in Organic Reactions // *Applied Catalysis A: General*. 2021. Vol. 611, 117927.
5. Li Q., Zhang L. Catalytic Properties of Platinum in the Oxidation of Sugars: Insights from Experimental and Theoretical Studies // *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117 (12), pp. 7690–7712.
6. Smith R., Johnson, T. Advances in Heterogeneous Catalysis for Biomass Conversion: Focus on Platinum Catalysts // *Renewable Energy*. 2022. Vol. 164, pp. 123–135.
7. Wang J., Zhao Y. The Role of Support Materials in Enhancing the Activity of Platinum Catalysts for Sugar Oxidation Reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2018. Vol. 458, pp. 35–45.
8. Zhang Y., Chen Z. Mechanistic Studies on the Catalytic Oxidation of Sorbose Over Platinum Catalysts: Insights from Kinetic Modeling and Spectroscopy // *ACS Catalysis*, 2019. Vol. 9. No. 3, pp. 2110–2120.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЦВЕТКОВ Дмитрий Юрьевич – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

ПЕТРОВА Арина Игоревна – студентка, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

ЛАКИНА Наталья Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lakina@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологий полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г. Особенности каталитического окисления L-сорбозы на платиновых катализаторах // Вестник Тверского

государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 4 (28). С. 97–104.

FEATURES OF CATALYTIC OXIDATION OF L-SORBOSE ON PLATINUM CATALYSTS

D.Y. Tsvetkov, A.I. Petrova, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Catalytic oxidation of carbohydrates, such as sorbose, is an important process in the chemical and biochemical industry. Sorbose, being a sugar, is widely used in the production of vitamins, sweet additives, and other food products. However, in order to effectively use sorbose in various chemical processes, its structure must be transformed, which can be achieved through catalytic oxidation. The features of catalytic oxidation of sorbose on heterogeneous catalysts include the selection of an appropriate catalyst, the reaction conditions (temperature, pressure, and solvent), and the mechanisms of interaction between the catalyst and the substrate. The aim of this work is to investigate the features of the catalytic oxidation of sorbitol on various heterogeneous catalysts, to analyze the reaction mechanisms and to evaluate the influence of various factors on the efficiency of the process. The consideration of these aspects will allow to gain a deeper understanding of the potential of sorbitol use in chemical processing and to develop new approaches to its catalytic transformation. In this work, two heterogeneous platinum catalysts known from the literature were used in the oxidation of sorbitol under equal reaction conditions. All samples were analyzed using HPLC. Selectivity with respect to 2-keto-l-gulonic acid was determined based on these analytical data.

Keywords: oxidation of sorbitol, catalytic oxidation, heterogeneous catalysts.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

TSVETKOV Dmitry Yurievich – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: dm.cwetkov@mail.ru

PETROVA Arina Igorevna – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

LAKINA Natalia Valeryevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lakina@yandex.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Petrova A.I., Tsvetkov D.Y., Lakina N.V., Doluda V. Yu, Sulman M.G. Features of catalytic oxidation of L-sorbose on platinum catalysts // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 97–104.