

Отчет по молодежному поисковому проекту «Селективный синтез моносахаридов из формальдегида. Последовательная реализация фотохимической и каталитической реакций»

Симонов А.Н., Снытникова О.А.

В рамках настоящего поискового проекта было предложено совместить два процесса – фотохимическое получение низших углеводов из формальдегида и каталитический синтез моносахаридов из формальдегида и образовавшихся гликолевого и глицеринового альдегидов в присутствии различных катализаторов.

Согласно заявленному плану предполагалась реализация совмещенного синтеза углеводов из формальдегида двумя способами. Способ I: синтезированные под действием УФ-излучения низшие углеводы в присутствии катализаторов и повышенной температуры реагируют с оставшимся формальдегидом. Конечными продуктами, в данном случае, являются продукты конденсации низших углеводов с формальдегидом, а не друг с другом. Способ II: синтез моносахаридов из гликолевого и глицеринового альдегидов в отсутствие формальдегида, который приводит к образованию неразветвленных альдоз и кетоз от C₄ до C₆, таких как, например, рибоза и фруктоза. Для осуществления такого синтеза необходимо достигнуть полной конверсии формальдегида в низшие углеводы под действием УФ-излучения.

В ходе выполнения проекта планировалось решение следующих задач:

1. Исследование кинетики фотохимической реакции образования низших углеводов из формальдегида и фотохимической деструкции гликолевого и глицеринового альдегидов. Выбор оптимальных условий (время облучения, начальная концентрация формальдегида и т.д.).
2. Исследование кинетики реакций взаимодействия формальдегида с низшими углеводами и низших углеводов между собой в присутствии различных катализаторов. Выбор оптимальной температуры, концентраций и катализатора процесса.
3. Конструирование и монтаж проточной фото-каталитической установки.
4. Синтез моносахаридов из формальдегида и низших углеводов, полученных под воздействием УФ-излучения на раствор формальдегида по способу I.
5. Разработка метода полного удаления формальдегида из реакционной смеси до начала каталитической реакции.
6. Проведение последовательного синтеза моносахаридов из низших углеводов, полученных воздействием УФ-излучения на водный раствор формальдегида, в отсутствие формальдегида (способ II).

Полученные в ходе выполнения проекта результаты

1. Кинетика образования низших углеводов из формальдегида под действием УФ-излучения

Для проведения совмещенного синтеза углеводов из формальдегида необходимо было в первую очередь выяснить оптимальные условия проведения каждой стадии.

Исследование кинетики образования гликолевого (ГА) и глицеринового (ГЦА) альдегидов из формальдегида проводили в присутствии 0.2 М фосфатного буфера (NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄) в водных растворах с различной концентрацией формальдегида. В качестве источника УФ-излучения была использована ртутная лампа высокого давления ДРШ-1000. Основными продуктами фотолиза формальдегида в таких растворах являются газы (СО, СО₂, Н₂, СН₄, С₂Н₄) и муравьиная кислота. ГА и ГЦА образуются в небольшом количестве с максимальными выходами 4.1 и 0.5 %, соответственно, которые достигаются на ранних стадиях облучения. Скорость реакции очень низка. При непрерывном облучении в течение 8 часов 0.6 М раствора формальдегида наблюдается лишь 20 % уменьшение концентрации исходного вещества и образование 1.2 mM ГА. Для накопления большей концентрации ГА облучение приходится

проводить в течение нескольких десятков часов. Нам удалось достигнуть концентрации ГА 8.3 mM и конверсии формальдегида 75% лишь через 50 часов облучения 1.1 М раствора CH_2O в присутствии фосфатного буфера. Таким образом, необходимо было оптимизировать условия проведения фотохимической стадии для сокращения времени ее проведения и повышения выходов целевых углеводов.

Нами было установлено, что добавление изопропилового спирта в раствор формальдегида в значительной степени повышает скорость накопления ГА и ГЦА. Кинетика изменения концентрации ГА и формальдегида в присутствии изопропанола приведена на рис. 1. Видно, что понижение начальной концентрации формальдегида приводит к значительному понижению, как скорости конверсии субстрата, так и скорости накопления ГА. При облучении 0.11 М раствора CH_2O лишь через 3 часа наблюдалось образование 0.2 mM ГА. Концентрация ГА максимальна через 3-4 часа облучения раствора; затем она начинает снижаться.

Таким образом, выяснено, что для проведения совмещенного синтеза углеводов необходимо подвергать облучению в течение 3.5 час водные растворы формальдегида в присутствии фосфатного буфера и изопропилового спирта.

2. Кинетика конденсации ГА и ГЦА с формальдегидом и друг с другом в присутствии различных катализаторов

Кинетика альдольной конденсации формальдегида с низшими углеводами была исследована в присутствии различных гетерогенных (фосфат и карбонат кальция, гидроксид свинца (II) и оксид магния) и гомогенных ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) катализаторов. Кинетику реакций исследовали при взаимодействии 5 mM низшего углевода (ГА или ГЦА) с избытком формальдегида (0.1 М) при различных температурах. В ходе экспериментов через реакционную смесь продували аргон для предотвращения окисления продуктов реакции кислородом воздуха.

Эксперименты с гетерогенными катализаторами. Все испытанные гетерогенные катализаторы обсуждаемой реакции имеют свои минусы. Для фосфата и карбоната кальция - это очень низкие скорости реакции. Исследование реакции в присутствии гидроксида свинца (II) было прекращено, так как выяснилось, что данное соединение проявляет заметную каталитическую активность в реакциях ретроальдольного расщепления моносахаридов, являющихся причиной неселективности реакции Бутлерова. Основным минусом MgO оказалась слишком высокая скорость реакций альдольной конденсации, что при высокой конверсии формальдегида приводит к понижению селективности. С другой стороны, MgO оказался одним из наиболее эффективных катализаторов конденсации ГА (5 mM) и ГЦА (5 mM) в отсутствие формальдегида (рис. 2). Через 2 часа взаимодействия при 60 °C при pH = 10.1 конверсия низших углеводов достигла 80%, суммарный выход целевых продуктов составил 59% (фруктоза – 18 %, сорбоза – 23 %, рибоза – 10 %, арабиноза – 8%), что является удовлетворительным для данной реакции. При температурах выше 60 °C в присутствии MgO выходы продуктов и селективность реакций значительно понижались.

Эксперименты с гомогенными катализаторами. Эксперименты с гомогенными катализаторами были проведены при pH = 7.3 для фосфатного и пирофосфатного буферов и при pH = 7.7 для боратного буфера. Каталитическая активность буры оказалась слишком низкой. Минусом пирофосфата натрия оказались пониженные выходы синтезируемых углеводов. Для дальнейших исследований был выбран фосфатный буфер, как наиболее оптимальный катализатор.

Исследовано влияние концентрации фосфатного буфера на скорость процесса: оцененный кажущийся порядок реакции по концентрации $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ составил 0.3. Оптимальной концентрацией буфера оказалось значение 0.2 М, при котором скорость реакции достаточно высока и достигаются наибольшие выходы целевых моносахаридов.

Кинетика понижения концентраций ГА и ГЦА при взаимодействии с избытком формальдегида соответствует кинетическому закону первого порядка. Поэтому обработка температурных зависимостей скоростей реакций была произведена в приближении

$$[CH_2O] \approx [CH_2O]_0 = const; \quad W = \frac{d[Y_{\text{углевод}}]}{dt} = -k_{\text{эфф}} \cdot [Y_{\text{углевод}}].$$

Получены температурные зависимости в интервале 60 - 90 °С скоростей взаимодействия формальдегида с ГА и ГЦА и значения эффективных энергий активации: $E_{\text{ГА}} = 109$ кДж/моль, $E_{\text{ГЦА}} = 98.9$ кДж/моль в 0.2 М фосфатном буфере (рис.3).

Оптимальная температура для реакции в присутствии гомогенных фосфатов – 80 °С, при которой суммарный выход моносахаридов незначительно ниже выхода при более низких температурах. В данном случае при конверсии низшего углевода 85% образуются в основном эритрулоза (50%) и 3-пентулоза (35%). При более высокой температуре выходы моносахаридов понижаются.

При проведении конденсации ГА и ГЦА в отсутствие формальдегида все три гомогенные каталитические системы оказались недостаточно эффективными. Как скорости реакции, так и выходы целевых моносахаридов оказались неудовлетворительными (рис.2).

Таким образом, для каталитической стадии были выбраны оптимальные катализаторы и температуры для реализации синтеза углеводов по способу I (в присутствии формальдегида) – 0.2М $Na_2PO_4 + K_2HPO_4$, $T = 80$ °С; и по способу II (в отсутствие формальдегида) – 1.1 мг/мл MgO , $T = 60$ °С.

3. Совмещенный синтез моносахаридов из формальдегида по способу I

На первой стадии эксперимента раствор формальдегида в присутствии фосфатного буфера, помещенный в кварцевую кювету, подвергали УФ-облучению ртутной лампы ДРШ-1000, в результате чего образовывались ГА и ГЦА. На второй стадии полученную смесь термостатировали при повышенной температуре в присутствии катализаторов, что приводило к конденсации низших углеводов с формальдегидом с образованием высших моносахаридов. В ходе каталитической стадии через реакционную смесь постоянно продували аргон для предотвращения окисления продуктов реакции кислородом воздуха.

В таблице №1 представлены результаты некоторых экспериментов.

Таблица 1. Синтез моносахаридов из формальдегида по способу I: а) фотохимическая стадия (УФ); б) каталитическая стадия (Кат.). $[FA]_0$ – начальная концентрация формальдегида. $[i-PrOH]$ – концентрация изопропилового спирта. FA , GA , GCA – концентрации формальдегида, ГА и ГЦА на разных стадиях эксперимента.

Эксперимент №		1	2	3	4
[FA] ₀ , М		1.79	0.33	0.67	1.73
[i-PrOH], М		0	0.16	0.33	0.33
Время облучения, ч		10	3.5	4.0	4.0
Время каталитической реакции, ч		14.5	0.75	0.75	0.75
Температура, С		60	80	80	80
УФ	FA, М	1.25	0.24	0.40	1.14
	GA, mM	2.45	2.48	7.68	25.6
	GCA, mM	0.72	0.01	0.45	3.90
Кат.	FA, М	1.14	0.21	0.30	0.71
	GA, mM	0.00	0.26	1.20	1.62
	GCA, mM	0.00	0.05	0.14	0.54
Продукты	Эритрулоза	0.71	1.02	5.32	15.8
	3-пентулоза	0.92	0.59	3.80	8.51
	Эритрулоза+Треоза	0.00	0.14	0.63	1.54
	Рибулоза	0.00	0.21	0.58	0.79

В первых экспериментах фотохимическую реакцию проводили в отсутствие изопропанола, а каталитическую стадию – при 60, а не при 80°С. Скорость конверсии формальдегида и

концентрации синтезированных низших углеводов в данном случае оказались невелики (см. табл.1, №1). В этом эксперименте термостатирование при 60 °С проводили в течение 14.5 часов, что позволило добиться полной конверсии полученных низших углеводов. Среди продуктов реакции были идентифицированы 3-пентулоза (0.9 мМ), эритролоза (0.7 мМ) и незначительные количества других углеводов. В дальнейшем мы оптимизировали условия проведения реакции, основываясь на данных, полученных на первом этапе исследования, с целью повышения выходов синтезируемых высших моносахаридов.

Каталитическую стадию проводили при 80 °С, а фотохимическую – в присутствии изопропанола. Время облучения составляло 3.5-4 часа, что позволяло добиться накопления наибольших количеств гликолевого альдегида. Время проведения каталитической стадии рассчитывали согласно полученным кинетическим данным о конденсации ГА с формальдегидом в присутствии 0.2М фосфатного буфера. При температуре 80 °С концентрация ГА во времени уменьшается согласно уравнению: $\ln[ГА] = -2.15 \cdot t, \text{ час} + \ln[ГА]_0$, то есть время проведения реакции, необходимое для достижения 80-90% конверсии субстрата составляет 45-60 мин. Проведение реакции в течение 45 мин. при 80 °С позволило нам добиться необходимых значений конверсии ГА (см. табл.1).

Для всех экспериментов качественный состав продуктов оказался одинаковым. Анализ углеводов в реакционной смеси после каталитической стадии показал, что конденсация ГА и ГЦА с формальдегидом привела к предпочтительному образованию эритролозы и 3-пентулозы. В реакционной смеси были идентифицированы рибулоза, треоза и эритроза, которые, по-видимому, образовались из 3-пентулозы и эритролозы за счет изомеризации катализируемой фосфатами. Помимо этого наблюдалось образование нескольких углеводов C₅₋₆ в небольших количествах. Максимальный выход эритролозы (6.2 %) относительно израсходованного формальдегида был получен для начальной концентрации формальдегида 1.73 М, а 3-пентулозы (5.1 %) - в случае 0.67М формальдегида.

Для достижения максимальной конверсии формальдегида в моносахариды было предложено проведение нескольких циклов УФ-облучение – термостатирование. То есть по завершении каталитической реакции смесь была вновь подвергнута облучению для повторного образования альдегидов, которые после завершения облучения опять в ходе каталитической реакции были переведены в моносахариды. Для проведения этого эксперимента был использован 1.7 М раствор формальдегида в фосфатном буфере в присутствии изопропанола. В таблице 2 приведены результаты эксперимента.

Таблица 2. Концентрации формальдегида, ГА, ГЦА и моносахаридов на различных стадиях совмещенного синтеза углеводов из формальдегида по способу I. УФ – облучение реакционной смеси. Кат. – термостатирование облученной реакционной смеси при 80 °С. $[CH_2O]_0 = 1.7 \text{ М}$.

		Стадия эксперимента					
		УФ	Кат.	УФ	Кат.	УФ	Кат.
Время, час		4.5	0.75	4.5	0.75	4.5	0.75
CH ₂ O, М		1.15	0.81	0.53	0.41	0.15	0.12
ГА, мМ		31.2	4.20	22.3	3.82	10.4	2.24
ГЦА, мМ		0.15	0.61	2.18	0.86	0.54	0.56
Моносахариды	Эритролоза	0.0	15.0	7.3	17.5	3.7	6.9
	3-пентулоза	0.0	8.5	4.8	13.4	1.8	4.4
	Эритроза+треоза	0.0	1.5	1.3	2.0	0.5	0.8
	Рibuлоза	0.0	0.8	2.4	5.1	2.3	3.1

Повторное облучение реакционной смеси, привело к снижению концентрации эритролозы и 3-пентулозы, синтезированных на первой каталитической стадии. Однако при этом наблюдалось

образование значительных количеств ГА и ГЦА, за счет конденсации которых с формальдегидом на второй каталитической стадии были синтезированы дополнительные количества высших моносахаридов. В ходе третьего цикла УФ-облучение – термостатирование суммарная конверсия формальдегида составила 93%, но повышения концентрации целевых продуктов по сравнению со вторым циклом добиться не удалось. Таким образом, наиболее эффективным оказалось двухкратное повторение цикла облучение-термостатирование. Оптимизированы условия синтеза углеводов по способу I.

К сожалению, нам не удалось добиться полной конверсии исходного формальдегида в моносахариды. В данных условиях полная конверсия формальдегида под действием УФ-облучения и одновременное сохранение в реакционной смеси моносахаридов не представляется возможным. Пути решения этой проблемы обсуждаются в разделе «Совмещенный синтез моносахаридов из формальдегида по способу II. Удаление формальдегида из реакционной смеси».

4. Фото-каталитическая установка

Схема проточной фотокаталитической установки приведена на рис. 4. Для наиболее эффективного протекания фотохимической реакции необходимо было обеспечить максимальное поглощение УФ-излучения раствором формальдегида. Для этого была выбрана конструкция погружного реактора. Кварцевый стакан, внутри которого находился источник УФ-излучения, помещали в реактор, в котором содержалась реакционная смесь. Толщина слоя жидкости между кварцевым стаканом и стеклянной рубашкой составляла примерно 5 мм. В качестве источника УФ-излучения была использована лампа ДРЛ-400. Для охлаждения кварцевый стакан с лампой продували воздухом, а через рубашку реактора в ходе экспериментов непрерывно пропускали холодную воду. Каталитический реактор продували аргоном и термостатировали при 82 °С, что позволяло поддерживать температуру раствора 80 °С. В каждом реакторе жидкость интенсивно перемешивалась при помощи магнитных мешалок. Циркулирование реакционной смеси осуществлялось при помощи перистальтического насоса. Отношение времен контакта реакционной смеси в фото-реакторе и каталитическом реакторе составляло 0.75.

Была исследована кинетика синтеза ГА и ГЦА из формальдегида в фотохимическом реакторе с лампой ДРЛ-400 для растворов формальдегида различных концентраций в присутствии фосфатного буфера. Оказалось, что для данного источника УФ-излучения добавление изопропанола в раствор формальдегида не оказывает такого же ускоряющего действия, как в случае лампы ДРШ-1000. Поэтому для последующих экспериментов изопропиловый спирт в реакционную смесь не добавляли. При облучении растворов формальдегида при постоянной циркуляции реакционной смеси через фотокаталитический реактор удается достигнуть 2% выходов ГА при небольших конверсиях формальдегида. Например, в результате облучения 0.3 М раствора формальдегида в течение 40 мин. конверсия субстрата составляет 38 %, а концентрация ГА – 1.7 мМ. При более продолжительном облучении (1.5 часа) конверсия формальдегида достигает 87 %, а концентрация ГА в конечной смеси оказалась равной 1.2 мМ. Таким образом, сконструированный фотохимический реактор оказался удовлетворительно эффективным для синтеза низших углеводов из формальдегида.

В проточной установке был реализован синтез моносахаридов из формальдегида по способу I. Результаты эксперимента для начальной концентрации формальдегида 0.7 М приведены в таблице 3. Под действием УФ-излучения происходит постоянная генерация низших углеводов, которые за счет конденсации с формальдегидом образуют эритрулозу и 3-пентулозу. Как было отмечено выше, за счет изомеризации этих углеводов образуются рибулоза, треоза и эритроза. То есть качественный состав продуктов, и соотношение их концентраций оказались схожими с составом и соотношением продуктов, полученных в экспериментах, которые проводили при отдельном облучении и термостатировании раствора формальдегида. Максимальные концентрации как ГА и ГЦА, так и высших моносахаридов достигаются уже через 1 час протекания реакции. Выходы эритрулозы и 3-пентулозы относительно израсходованного

формальдегида составляют 4.7 и 7 %, соответственно. При проведении синтеза моносахаридов из формальдегида при раздельном облучении и термостатировании реакционной смеси, эти выходы для той же начальной концентрации формальдегида составляют 5.8 и 5.1 %, соответственно. То есть выход 3-пентулозы в сконструированной установке оказался выше, а эритрулозы – немного ниже.

В дальнейшем в смеси наблюдается постепенное понижение концентрации формальдегида и параллельное уменьшение количества синтезированных моносахаридов. Справедливо предположить, что повышения концентрации высших моносахаридов не наблюдается из-за их деструкции под действием УФ-излучения, либо из-за реакций диспропорционирования, протекающих при высокой температуре в каталитическом реакторе. Вплоть до 2 часов концентрации синтезированных углеводов снижаются в относительно небольшой степени: при 54 % конверсии формальдегида концентрация эритрулозы понижается на 8 %, а 3-пентулозы – 29 % по сравнению с концентрациями через 1 час проведения реакции. Но затем скорость деструкции моносахаридов резко возрастает, и одновременно замедляется расход формальдегида (см. табл. 3).

Таблица 3. Концентрации формальдегида и углеводов в реакционной смеси, циркулирующей в фото-каталитической установке. Исходная смесь: 0.75 М CH_2O в 0.2М фосфатном буфере.

Время, час	1	1.5	2	2.5	3	4
CH_2O , М	0.60	0.41	0.33	0.25	0.19	0.09
ГА, мМ	1.48	1.31	1.31	1.07	0.62	0.35
ГЦА, мМ	0.56	0.32	0.35	0.22	0.14	0.05
Эритрулоза	1.77	1.62	1.62	0.88	0.68	0.30
3-пентулоза	2.10	1.59	1.49	0.81	0.65	0.36
Эритроза+Треоза	0.17	0.18	0.18	0.13	0.10	0.05
Рибулоза	0.42	0.74	0.77	0.72	0.67	0.53

Таким образом, в сконструированной проточной установке был успешно реализован синтез углеводов из формальдегида по способу I. В дальнейшем, увеличение выходов высших моносахаридов предполагается достичь путем увеличения времени контакта в каталитическом реакторе.

5. Совмещенный синтез моносахаридов из формальдегида по способу II. Удаление формальдегида из реакционной смеси

Альдолизация ГА и ГЦА в отсутствие других карбонильных соединений приводит к образованию неразветвленных углеводов рибозы, арабинозы, сорбозы и фруктозы. Скорость конденсации низших углеводов с формальдегидом в значительной степени превышает скорость их конденсации друг с другом, то есть в присутствии формальдегида в ходе каталитической конденсации в первую очередь будут образовываться эритрулоза и 3-пентулоза. Таким образом, для осуществления синтеза рибозы, арабинозы, фруктозы и сорбозы из ГА и ГЦА необходимо добиться полного удаления формальдегида из реакционной смеси и сохранения достаточных количеств низших углеводов до начала каталитической стадии. Для этого было предложено проводить стадию УФ-облучения растворов формальдегида невысокой концентрации в присутствии изопропанола и фосфатного буфера до полной конверсии субстрата.

Как было описано выше, концентрации ГА и ГЦА, синтезируемых под действием УФ-излучения (лампа ДРШ-1000) из формальдегида, в ходе эксперимента проходят через максимум. Нами было исследованы процессы фотодеструкции ГА (5 мМ) и ГЦА (5 мМ) в 0.2 М фосфатном буфере. Кинетические кривые разложения ГА и ГЦА описываются моноэкспоненциальным законом (рис. 5) с константами скорости $k_{ГА} = (9.2 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_{ГЦА} = (5.8 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. То есть за 1.5 часа облучения водных растворов ГА и ГЦА полным светом

ртутной лампы ДРШ-1000 в присутствии фосфатного буфера достигается практически полная деструкция низших углеводов.

Мы исследовали кинетику изменения концентраций формальдегида и ГА в ходе продолжительного облучения растворов CH_2O в присутствии гомогенных фосфатов и изопропанола. На рис. 6 приведены результаты, полученные для 0.69 М раствора формальдегида. Понижение концентрации формальдегида описывается моноэкспоненциальным законом на протяжении всего времени облучения. Концентрация синтезированного ГА достигает своего максимума через 4 часа облучения, и вплоть до 9 час. ее уменьшение не велико. После этого скорость деструкции низшего углевода значительно возрастает, и в результате через 14 час. облучения концентрации формальдегида и ГА в смеси составили 10 мМ и 0.4 мМ, соответственно. Таким образом, на протяжении всего эксперимента концентрация формальдегида всегда превосходила концентрацию простейшего углевода минимум в 10 раз. То есть, в этих условиях невозможно провести конденсацию низшего углевода с самим собой для синтеза неразветвленных альдоз.

В проточном фотокаталитическом реакторе (ДРЛ-400) также был проведен эксперимент, целью которого являлось достижения полной конверсии формальдегида. В 0.3 М растворе формальдегида, после облучения в течение 2 часов, было идентифицировано 0.1 мМ CH_2O и 0.01 мМ ГА.

Наконец, в проточной фотокаталитической установке была предпринята попытка дозирования небольших количеств формальдегида в циркулирующий фосфатный буфер. Место ввода формальдегида находилось непосредственно перед фотореактором. Каждые 24 мин. 15 сек. (время контакта реакционной смеси в фотореакторе) в смесь вводили такой аликвот формальдегида, чтобы его концентрация в реакционной смеси составила 1.5 мМ. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.

Таблица 4. Концентрации ФА и ГА при периодическом (интервал 24 мин. 15 сек) дозировании CH_2O (1.5 мМ) в циркулирующий по фотокаталитической установке фосфатный буфер.

Время, мин	24'15"	48'30"	72'45"	97'00"
CH_2O , мМ	0.02	0.03	0.02	0.03
ГА, мМ	0.00	0.00	0.00	0.006

Конверсия введенного формальдегида протекала достаточно эффективно, но при этом ГА был идентифицирован в смеси лишь после четвертого дозирования CH_2O . При этом, как и в других экспериментах, концентрация субстрата в значительной степени превышала концентрацию ГА. Кроме того, количества синтезированного низшего углевода оказались малы, и для накопления больших концентраций необходимо во много раз увеличивать время проведения эксперимента.

Таким образом, было выяснено, что предложенный в заявленном плане метод удаления формальдегида не может быть реализован без полной деструкции синтезированных низших углеводов. ГА и ГЦА также как и формальдегид подвергаются деструкции в ходе фотохимической реакции, концентрация CH_2O всегда превышает концентрацию ГА минимум в 10 раз.

Для решения данной проблемы мы планируем сконструировать барботажный фотохимический реактор, в котором формальдегид будет подвергаться воздействию УФ-излучения в газовой, а не в водной фазе. Так как гликолевый альдегид и другие моносахариды не летучи, мы предполагаем, что в этом случае нам удастся добиться полной конверсии формальдегида и одновременно сохранить в водной фазе низшие углеводы.

6. Заключение

Поставленные задачи молодежного проекта «Селективный синтез моносахаридов из формальдегида. Последовательная реализация фотохимической и каталитической реакций» частично выполнены. Все запланированные эксперименты проведены.

Проведено исследование кинетики отдельных стадий предполагаемого синтеза углеводов, и для каждой были выбраны оптимальные условия проведения. Опираясь на полученные кинетические данные, успешно реализован синтез моносахаридов из формальдегида при раздельном облучении раствора формальдегида в присутствии гомогенных фосфатов и изопропилового спирта и последующем термостатировании смеси. Максимальные полученные выходы эритрулозы и 3-пентулозы относительно израсходованного формальдегида составляют 6.2 и 5.1%, соответственно. В ходе трех циклов облучение-термостатирование удалось добиться 93% конверсии исходного 1.7 М формальдегида. Максимальные концентрации целевых моносахаридов (эритрулоза - 17 мМ, 3-пентулоза - 13.4 мМ) были получены после второго цикла при конверсии формальдегида 76 %.

Спроектирована и смонтирована проточная фотокаталитическая установка, позволяющая осуществлять совмещенные фото- и каталитические реакции при постоянном циркулировании реакционной смеси между фото- и каталитическими реакторами. Установка может быть использована для проведения и исследования жидкофазных каталитических процессов инициируемых УФ-излучением. Полученные для 0.75 М раствора формальдегида выходы эритрулозы и 3-пентулозы относительно израсходованного формальдегида составляют 4.7 и 7 %, соответственно. Условия проведения совмещенного синтеза углеводов из формальдегида в проточной установке, а так же ее параметры в будущем планируется усовершенствовать для получения более высоких концентраций высших углеводов. Таким образом, совмещенный синтез моносахаридов из формальдегида по способу I, успешно осуществлен как при раздельной реализации процесса, так и в проточной фотокаталитической установке.

В результате проведенных экспериментов показано, что достижение полной конверсии формальдегида при сохранении заметных количеств ГА и ГЦА в реакционной смеси невозможно в силу большей, чем у формальдегида, неустойчивости низших углеводов к действию УФ-излучения. Следовательно, осуществление совмещенного синтеза моносахаридов из формальдегида по способу II, то есть за счет альдолизации низших углеводов полученных в ходе фотохимической реакции из формальдегида, друг с другом, в отсутствие последнего, в выбранных условиях неосуществимо. Предложено решение этой проблемы, реализация которой будет осуществлена в ходе дальнейших исследований.

7. Апробация работы

- Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н., Командрова Н.А., Денисенко В.А., Васьковский В.Е. «Селективный синтез эритрулозы и 3-пентулозы из формальдегида и дигидроксиацетона, катализируемый фосфатами в нейтральной водной среде». Принято к печати. *Кинетика и катализ*. 2006
- A.N. Simonov, O.P. Pestunova, L.G. Matvienko, V.N. Snytnikov, O.A. Snytnikova, Yu.P. Tsentalovich, V.N. Parmon. «Possible prebiotic synthesis of monosaccharides from formaldehyde in presence of phosphates». Under review. *Advances in Space Research*. 2006
- O.P. Pestunova, A.N. Simonov, L.G. Matvienko, V.N. Snytnikov, V.N. Parmon, O.A. Snytnikova, Yu.P. Tsentalovich, «Catalytic condensation of formaldehyde in aqueous solution initiated by UV-irradiation as putative “prebiological” route of the monosaccharides formation». *36th International Assembly COSPAR-2006*. Beijing. China. July 16-23. 2006
- Simonov A.N., Matvienko L.G., Pestunova O.P., V.N. Snytnikov, Parmon V.N. «Favored formation of erythrulose and 3-pentulose in Formose reaction». *4th EFCATS School on Catalysis*. Saint-Petersburg. Russia. September 20-24. 2006

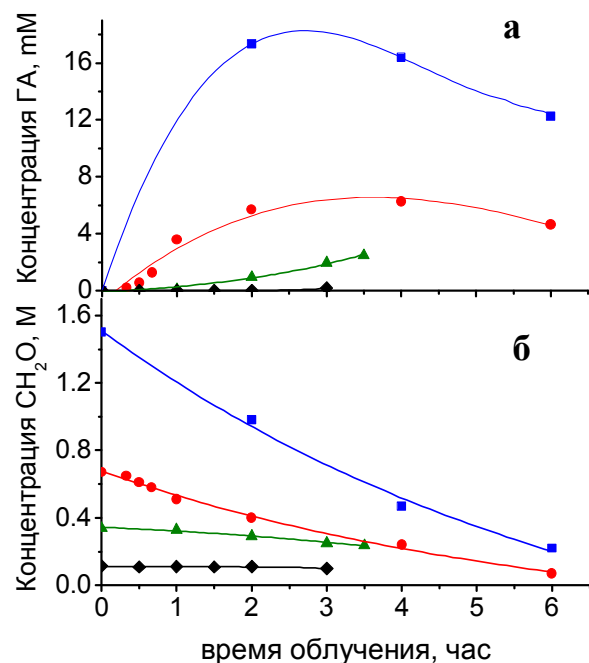


Рис.1. Кинетика изменения концентраций ГА (а) и формальдегида (б) при фотолизе водных растворов формальдегида в присутствии фосфатов и изопропанола. $[CH_2O]_0$, М: ■ - 1.5; ● - 0.67; ▲ - 0.34; ◆ - 0.11.

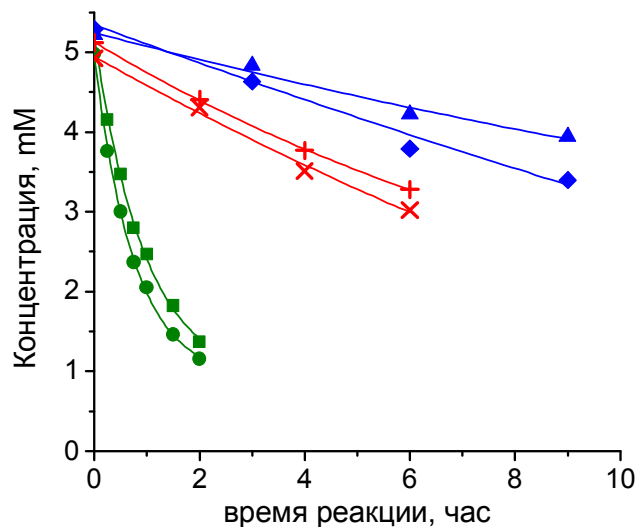


Рис. 2. Кинетика взаимодействия ГА и ГЦА в присутствии различных катализаторов. $Na_2B_4O_7$: ▲ - ГА, mM; ◆ - ГЦА, mM; $KHPO_4+Na_2HPO_4$: + - ГА, mM; × - ГЦА, mM; MgO : ■ - ГА, mM; ● - ГЦА, mM.

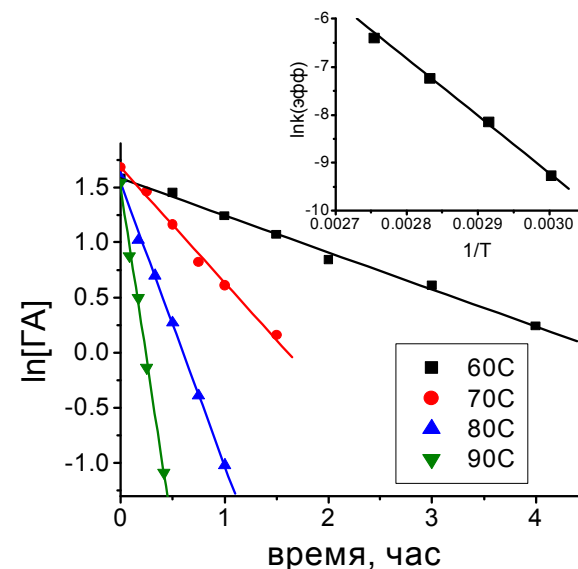


Рис. 3. Кинетика понижения концентрации ГА в присутствии 0.2М фосфатного буфера при различных температурах. Температурная зависимость $k_{эфф}$ в Аррениусовских координатах

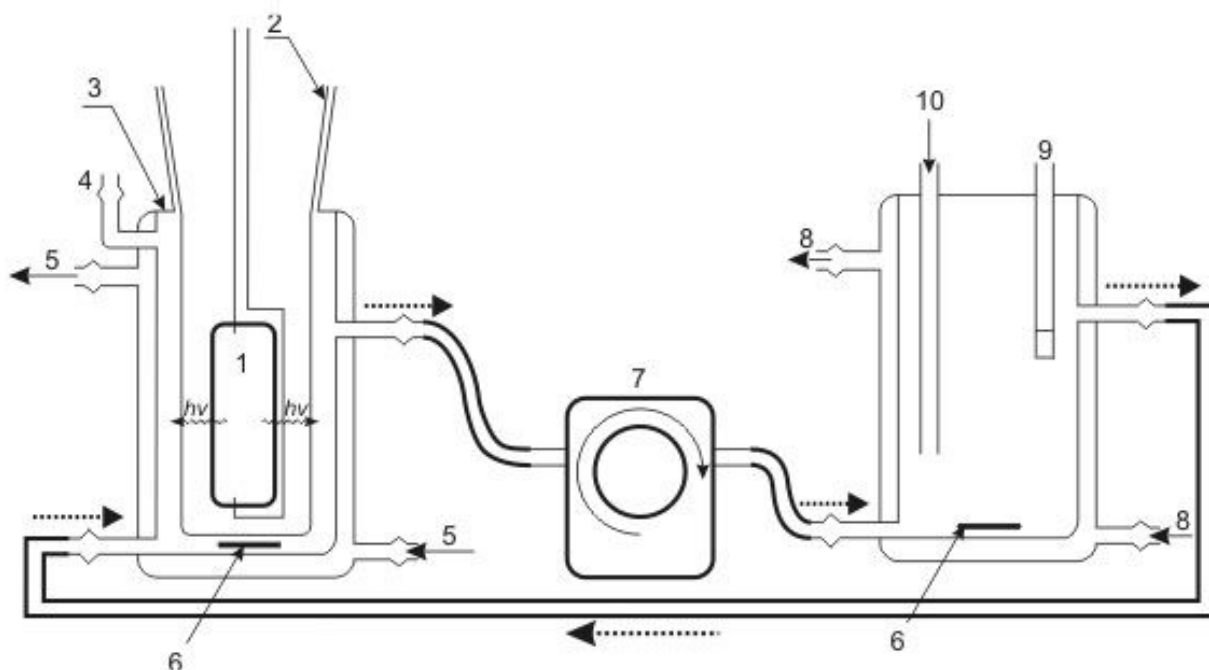


Рис. 4. Схема проточной фотокаталитической установки. 1 – лампа ДРЛ-400. 2 – кварцевый стакан. 3 – стеклянный проточный реактор с рубашкой. 4 – трубка для отвода газообразных продуктов. 5 – охлаждение фотореактора холодной водой. 6 – магнитные мешалки. 7 – перистальтический насос. 8 – термостатирование каталитического реактора ($t = 82^\circ\text{C}$). 9 – контроль температуры. 10 – подача аргона. Пунктирными стрелками показан путь движения реакционной смеси.

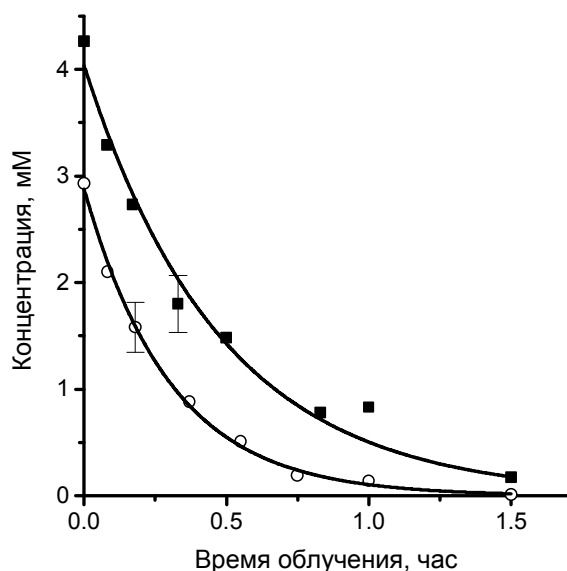


Рис. 5. Кинетические кривые разложения ГА (■) и ГЦА (○), наблюдаемые при фотолизе их водных растворов в присутствии фосфатного буфера.

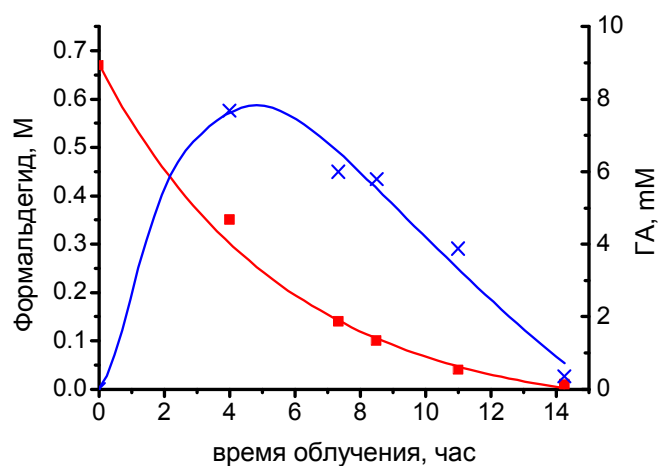


Рис. 6. Кинетика изменения концентраций ГА (x) и формальдегида (■) при длительном облучении 0.69 M раствора формальдегида в присутствии фосфатного буфера и изопропилового спирта лампой ДРШ-1000.