

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ГЛИОКСАЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ

© М. А. Поздняков, И. В. Жук, А. С. Саликов, В. В. Ботвин*, А. Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36
* E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 августа 2019 г.
После доработки 3 августа 2020 г.
Принята к публикации 10 августа 2020 г.

Разработан способ синтеза глиоксалевого кислоты окислением глиоксаля азотной кислотой в присутствии галогеноводородных кислот и предложен селективный способ ее выделения из реакционной смеси в виде магниевых и кальциевых солей. Показаны особенности синтеза глиоксалевого кислоты и определены оптимальные условия для каждой стадии процесса. Наибольший выход глиоксалевого кислоты был получен при окислении глиоксаля смесью $\text{HNO}_3:\text{HCl}$. Окисление в присутствии HF и HBr характеризуется более низкими выходами вследствие их низких констант диссоциации и протекающих параллельно побочных окислительно-восстановительных реакций соответственно. Разбавленные растворы глиоксалевого кислоты получали в ходе обменной реакции ее кальциевой соли и раствора плавикового кислоты при комнатной температуре. Отмечено, что увеличение температуры реакции приводит к увеличению содержания гликолевой и щавелевой кислот, образующихся при диспропорционировании глиоксалевого кислоты на начальном этапе обменной реакции.

Ключевые слова: окисление глиоксаля; глиоксалевого кислоты; щавелевого кислоты; соли щелочноземельных металлов

DOI: 10.31857/S0044461820100102

Глиоксалевого кислоты — одна из наиболее важных альдегидокислот, содержащая в структуре одновременно альдегидную и карбоксильную группы. Именно бифункциональность обуславливает широкое применение глиоксалевого кислоты, которая представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и для различных отраслей промышленности. С использованием глиоксалевого кислоты производят лекарственные препараты (метициллин, аллантоин, атенолол), ванилин, который применяют в парфюмерной, пищевой промышленности и в фармацевтике, а также глифосат, использующийся в агрохимии [1].

Для получения глиоксалевого кислоты в качестве исходных реагентов используют различные органи-

ческие соединения: глиоксаль, малеиновую, гликолевую, щавелевую, дихлоруксусную, винную кислоты, этиленгликоль, этиловый спирт и дигалогенацетаты серебра [1]. В настоящее время окисление водных растворов глиоксаля концентрированной азотной кислотой в присутствии соляной кислоты как способ получения глиоксалевого кислоты представляет интерес для промышленности [2]. Процесс характеризуется довольно высокими выходами глиоксалевого кислоты — около 75–90%, но в то же время в литературе отсутствует информация об особенностях протекания этого процесса в присутствии других галогеноводородных кислот — фтороводородной и бромоводородной.

Другой сложной технологической задачей является разделение полученных продуктов и селективное выделение глиоксалевого кислоты. Сложность процесса обусловлена одновременным наличием в водном растворе продуктов окисления глиоксала, исходных и вспомогательных реагентов, целевых и побочных продуктов реакции, которые зачастую обладают схожими химическими свойствами [3]. Наряду с остатками непрореагировавших глиоксала и азотной кислоты основным побочным продуктом окисления в реакционной смеси является щавелевая кислота. Таким образом, разделение смеси целевой глиоксалевого кислоты и побочной щавелевой и последующее выделение глиоксалевого кислоты в виде водного раствора или кристаллического моногидрата является актуальной фундаментальной и технологической проблемой.

Одним из способов выделения глиоксалевого кислоты является осаждение некоторых продуктов окисления, основанное на малой растворимости солей глиоксалевого и щавелевого кислот [4]. В некоторых случаях растворимость осажденных солей может различаться между собой на несколько порядков, что позволяет отделить одну соль от другой. Несмотря на высокую эффективность этого метода, он имеет некоторые недостатки: необходимость добавления точного количества осадителя в реакционную смесь, недостаточную селективность разделения глиоксалевого и щавелевого кислот, а также большое количество стадий процесса получения глиоксалевого кислоты, что влечет за собой неизбежные потери целевого продукта.

Для устранения этих недостатков был предложен способ разделения глиоксалевого и щавелевого кислот как продуктов окисления глиоксала, в котором в качестве реагента-осадителя применяется MgO. В результате взаимодействия MgO с продуктами окисления глиоксала в реакционной смеси образуется малорастворимый осадок оксалата магния и в небольших количествах осадок Mg(OH)₂, которые отделяли фильтрованием, а также растворимый глиоксалат магния [5]. Фильтрат, содержащий глиоксалат магния, обрабатывали раствором хлорида кальция для образования малорастворимого осадка глиоксалата кальция, который отделяли фильтрованием от раствора, содержащего остатки непрореагировавшего глиоксала, азотной и щавелевой кислот. Также было предложено использовать HF на стадии превращения глиоксалата кальция в целевую глиоксалевого кислоту, что позволило избежать образования промежуточных продуктов.

Цель исследования — разработка способа селективного выделения глиоксалевого кислоты в форме ее магниевых и кальциевых солей из продуктов окис-

ления глиоксала азотной кислотой в присутствии галогеноводородных кислот и способа превращения полученных солей в водные растворы глиоксалевого кислоты требуемой концентрации.

Экспериментальная часть

В работе использовали: глиоксаль (38.6 мас%, $\rho = 1.26 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$; ООО «Новохим»), глиоксалевого кислоту моногидрат (98 мас%; Merck), CaCl₂ (ч.; ЗАО «Вектон»), MgO (ч.; ЗАО «Вектон»), HNO₃ (х.ч., $c = 14.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; ООО «Биохим-Реагент»), HCl (х.ч., $c = 12.07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; ООО «Сигма Тек»), HBr (ч.д.а., $c = 6.15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; ЗАО «Вектон»), HF (ос.ч., $c = 28.64 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; ООО «Сигма Тек»). Концентрации кислот определяли титрованием 0.1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым (для HNO₃ и HCl), метиловым красным (для HBr) и феноловым красным (для HF).

Для проведения реакции окисления глиоксала использовали стеклянный реактор с мешалкой (Globe Syrris, 0.5 л), температуру процесса устанавливали с помощью жидкостного термокриостата Termex КРИО-ВТ-12-1. Концентрирование водного раствора глиоксалевого кислоты проводили в роторном испарителе Heidolph Hei-VAP Advantage, необходимое давление устанавливали вакуумным насосом Buchi V-710. На разных стадиях синтеза глиоксалевого кислоты использовались сушильный шкаф Utenos Elektrotechnika, магнитная мешалка IKA C-MAG HS 4.

Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проводили на хроматографе Agilent 1200 с колонкой Rezex ROA Organic Acid H+ (300 × 7.8 мм, Phenomenex Inc.). Скорость потока составляла 0.5 мл·мин⁻¹, объем вводимой пробы — 10 мкл, температура колонки — 55°C. В качестве элюирующего растворителя использовали водный раствор серной кислоты (5.0·10⁻³ М). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне 4000–500 см⁻¹, спектры ЯМР — на спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц, растворитель D₂O).

Синтез глиоксалевого кислоты проводили в реакторе с рубашкой. Реактор заполняли не более чем на половину его объема. Реактор объемом 0.5 л последовательно заполняли 38.6%-ным раствором глиоксала и добавляли необходимое количество дистиллированной воды для получения 20%-ного раствора. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем добавляли рассчитанное количество выбранной галогеноводородной кислоты (HHal) (табл. 1). В случае окисления в присутствии HF стеклянную колбу реактора допол-

Таблица 1

Рассчитанные объемы реагентов исходной реакционной смеси при окислении глиоксала в присутствии различных галогеноводородных кислот

HHal	Мольное соотношение HHal:глиоксаль	<i>V</i> (глиоксаль)	<i>V</i> (H ₂ O)	<i>V</i> (HHal)	<i>V</i> (HNO ₃)
		мл			
HF	0.6:1.0	85.1	99.7	14.9	50.3
	1.0:1.0	81.8	95.9	24.0	48.4
	1.4:1.0	78.8	92.4	32.3	46.6
HBr	0.6:1.0	69.8	81.8	57.1	41.3
	1.0:1.0	60.6	71.0	82.6	35.8
	1.4:1.0	53.5	62.7	102.2	31.6
HCl	0.6:1.0	78.6	92.2	32.8	46.5
	1.0:1.0	72.4	84.8	50.0	42.7
	1.4:1.0	66.9	78.5	65.1	39.6

нительно защищали тонким слоем полиэтиленовой пленки. Реактор был оборудован обратным холодильником и термометром, погруженным в раствор. Реакционную смесь нагревали до 40 или 60°C. После достижения требуемой температуры рассчитанное количество HNO₃ добавляли одной порцией. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали, понижая температуру теплоносителя с помощью термокриостата. Смесь образующихся NO_x газов удаляли из реактора потоком азота, который при этом охлаждал реакционную смесь и не позволял температуре повышаться более чем на 10–15°C.

По окончании выделения NO_x газов при перемешивании добавляли сухой MgO до достижения pH 7–8. Осадок, содержащий оксалат магния, а также избыток MgO [в том числе в форме Mg(OH)₂] фильтровали. К фильтрату, содержащему глиоксалат магния, добавляли 50%-ный водный раствор CaCl₂ в количестве, равном половине молярного эквивалента глиоксала. Образовавшийся осадок глиоксалата кальция фильтровали, промывали на фильтре дистиллированной водой, сушили и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для получения 100 г глиоксалата кальция, используемого для определения его растворимости, 84.6 г твердого кристаллогидрата глиоксалевого кислоты растворяли при перемешивании в 150 мл дистиллированной воды. Раствор обрабатывали MgO и CaCl₂ по методике, описанной выше. Выход чистого глиоксалата кальция составил 98%. Для определения растворимости глиоксалата кальция 70 г соли, высушенной до постоянной массы, вносили в 0.5 л реактор Globe Syrris, добавляли 250 мл дистиллированной воды, перемешивали и доводили температуру раствора до

заданного значения. После достижения смесью необходимой температуры ее дополнительно перемешивали 10 мин, затем перемешивание останавливали и давали взвеси соли осесть в течение 30 мин, при этом нагрев смеси не прекращали. Дозатором с наконечником, предварительно нагретым до температуры смеси, на часовые стекла переносили по 5 мл жидкости, которые высушивали в сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Далее смесь нагревали до следующего значения температуры и отбор проб повторяли. Часовые стекла после 3 ч в сушильном шкафу переносили в вакуумный эксикатор и выдерживали в вакууме над P₂O₅ в течение 12 ч. Высушенные осадки взвешивали на часовых стеклах и определяли среднюю растворимость соли.

Для получения разбавленного водного раствора глиоксалевого кислоты и его дальнейшего концентрирования в пластиковый стакан объемом 1 л вносили 50.5 г глиоксалата кальция, выделенного из продуктов окисления глиоксала, и добавляли 505 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии с помощью дозатора по каплям при перемешивании добавляли 7.9 мл концентрированного раствора HF. Осадок CaF₂ и непрореагировавший глиоксалат кальция фильтровали, а раствор глиоксалевого кислоты концентрировали при 60°C и давлении 50 мбар до достижения раствором кислоты плотности 1.34 г·мл⁻¹, соответствующей 50%-ному водному раствору кислоты.

Обсуждение результатов

Из всех реакционноспособных форм глиоксала наиболее вероятной формой, которая подвергается окислению, является дигидрат глиоксала, что харак-

Схема 1

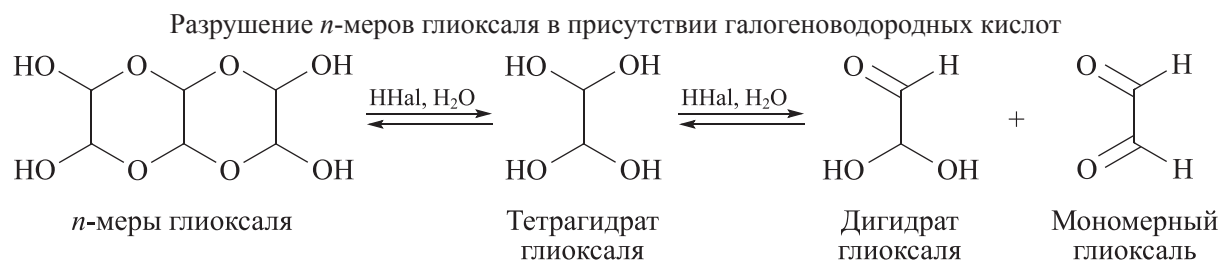
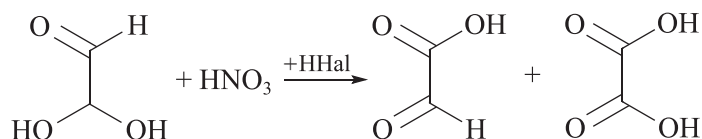


Схема 2

Окисление глиоксала HNO_3 в присутствии галогеноводородных кислот



терно для реакций окисления альдегидов азотной кислотой [6]. В результате окисления дигидрата глиоксала до глиоксалевой кислоты в среде HHal происходит накопление новых порций дигидрата глиоксала из тетрагидрата глиоксала и мономерного глиоксала из-за смещения равновесия реакции (схема 1).

Был проведен ряд экспериментов по окислению глиоксала в присутствии ряда HHal (схема 2), взятых

в различных соотношениях (табл. 2). В ряду галогеноводородных кислот HF имеет самую низкую константу диссоциации (табл. 3), что и вызывает снижение выхода глиоксалата кальция до $55.8 \pm 5.7\%$ по сравнению с синтезом с HCl ($75.0 \pm 2.2\%$). Различие в выходах глиоксалата кальция при окислении глиоксала в присутствии HHal свидетельствует о том, что сила HHal , которая выступает в качестве донора протонов,

Таблица 2

Выход глиоксалата кальция при различных условиях

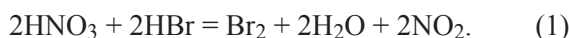
HHal	Температура, °C	Мольное соотношение HHal :глиоксаль	Выход глиоксалата кальция, %
HF	40	0.6:1.0	28.2 ± 2.6
		1.0:1.0	32.4 ± 3.8
		1.4:1.0	34.2 ± 3.1
	60	0.6:1.0	23.0 ± 2.6
		1.0:1.0	34.0 ± 3.3
		1.4:1.0	55.8 ± 5.7
HBr	40	0.6:1.0	9.4 ± 0.6
		1.0:1.0	9.7 ± 0.5
		1.4:1.0	13.2 ± 1.1
	60	0.6:1.0	12.2 ± 1.6
		1.0:1.0	21.7 ± 2.1
		1.4:1.0	32.5 ± 3.3
HCl	40	0.6:1.0	47.6 ± 4.2
		1.0:1.0	51.9 ± 5.6
		1.4:1.0	61.9 ± 3.7
	60	0.6:1.0	51.7 ± 5.5
		1.0:1.0	68.4 ± 3.5
		1.4:1.0	75.0 ± 2.2

Таблица 3

Константы диссоциации в ряду галогеноводородных кислот*

HHal	Константа диссоциации
HF	$6.6 \cdot 10^{-4}$
HCl	$1.0 \cdot 10^7$
HBr	$1.0 \cdot 10^9$

напрямую влияет на ее способность разрушать олигомерные/циклические формы глиоксаля, переводя их в реакционноспособные формы (дигидрат глиоксаля и мономерный глиоксаль), подвергающиеся окислению (схема 1) [7]. Несмотря на наши ожидания, что HBr как наиболее сильная кислота из используемых HHal будет способствовать увеличению выхода глиоксалата кальция за счет большей скорости накопления мономерного глиоксаля, в действительности ее применение в процессе синтеза глиоксалевого кислоты приводит к еще более низким выходам по сравнению с окислением глиоксаля в присутствии HCl. Это может быть связано с протеканием наряду с основной реакцией побочной реакции окисления бромид-аниона Br^- нитрат-анионом NO_3^- до молекулярного брома [уравнение (1)] [8], что способствует, с одной стороны, одновременному нецелевому расходованию сразу двух компонентов окисляющей смеси, приводящему к неполному окислению глиоксаля, с другой — не селективному окислению глиоксаля молекулярным бромом, что в совокупности и снижает выход глиоксалата кальция до $32.5 \pm 3.3\%$.



Исходя из полученных данных можно предположить, что оптимальными условиями для проведения процесса гомогенного окисления глиоксаля являются температура реакции 60°C и окислительная система

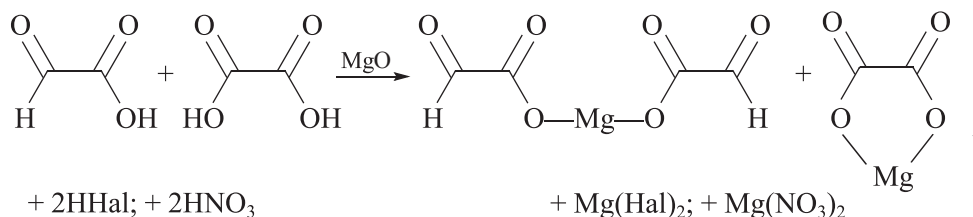
$\text{HCl}:\text{HNO}_3$. Мольное соотношение компонентов реакционной смеси глиоксаль: $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, равное 1:1.4:1, позволяет достичь наибольшего выхода глиоксалата кальция. Это обусловлено тем, что достаточная сила HCl позволяет эффективно разрушать олигомерные структуры глиоксаля, увеличивая содержание реакционноспособных форм (дигидрата глиоксаля и мономерного глиоксаля), в то же время хлорид-анион не обладает такой сильной восстановительной способностью, как бромид-анион, что позволяет минимизировать вклад побочных реакций в процесс окисления глиоксаля.

Близость природы глиоксалевого и щавелевого кислот, имеющих схожие химические свойства, является причиной их сложного разделения. Тем не менее они могут быть разделены и выделены в виде солей щелочноземельных металлов. Согласно литературным данным, растворимости оксалата и глиоксалата магния в исследуемом диапазоне температур существенно различаются. Так, растворимость глиоксалата магния в воде при 25°C составляет 80 г в 100 мл [5], а растворимость оксалата магния — 0.038 г в 100 мл.** Такое различие в растворимости позволило бы селективно отделять нерастворимый оксалат магния от растворимых продуктов реакции окисления глиоксаля, включающих в себя хорошо растворимый глиоксалат магния. В качестве реагента-осадителя нами был выбран MgO, который в процессе нейтрализации продуктов окисления глиоксаля переводит глиоксалевого и щавелевого кислоты в их магниевые соли (схема 3).

Оксид магния как реагент-осадитель в рассматриваемом процессе имеет ряд преимуществ. Он является нетоксичным, дешевым и доступным реагентом. При использовании оксида магния отсутствует необходимость в точном расчете его количества при осаждении. Загрязнение осадка осадителем не влияет на чистоту конечного продукта, так как его избыток отделяют фильтрованием вместе с нерастворимыми

Схема 3

Нейтрализация продуктов окисления глиоксаля и выделение глиоксалевого кислоты в виде ее магниевой соли

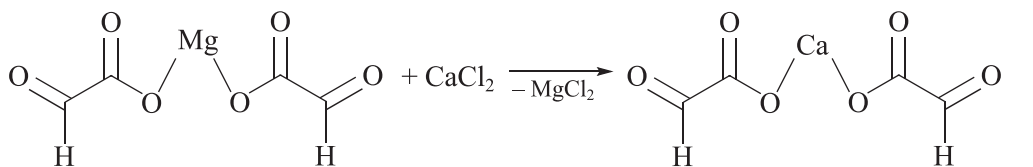


* Симанова С. А. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 52–55.

** Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Taylor and Francis, 2009. P. 770.

Схема 4

Образование кальциевой соли глиоксалевого кислоты



оксидом, гидроксидом и оксалатом магния. Фильтрат, содержащий преимущественно глиоксалат магния, обрабатывают раствором хлорида кальция и выделяют чистую глиоксальевую кислоту в виде ее кальциевой соли (схема 4).

Ранее [4] нами было предложено использовать щавелевую кислоту на этапе выделения глиоксалевого кислоты из ее кальциевой соли. Данный способ имеет существенный недостаток — при комнатной температуре можно приготовить только 10%-ный раствор щавелевой кислоты [9], что приведет к необходимости длительного концентрирования раствора глиоксалевого кислоты. Для получения растворов глиоксалевого кислоты большей концентрации в настоящей работе было предложено обрабатывать суспензию глиоксалата кальция при перемешивании раствором HF, который добавляется по каплям (схема 5). В результате такого взаимодействия образуется осадок CaF₂, который отделяют фильтрованием, а фильтрат, содержащий раствор глиоксалевого кислоты, дополнительно концентрируют.

Учитывая характер взаимодействия глиоксалата кальция и HF, мы предположили, что полнота реакции будет зависеть от растворимости соли глиоксалевого кислоты. Известно, что для большинства органических и неорганических солей увеличение температуры способствует увеличению их растворимости. К сожалению, для глиоксалата кальция есть данные о его растворимости только при 25°C [5]. Для определения растворимости при других температурах использовали глиоксалат кальция, полученный из товарного моногидрата глиоксалевого кислоты. Структуру синтезированного глиоксалата кальция подтверждали методом ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–500 см⁻¹: 3343 [ν(OH)]; 2767, 2702 [ν(CH)];

1600 [ν(C=O)]; 1388, 1315 [ν(C—O)]; 1067 см⁻¹ [δ(CH)]. Как и ожидалось, с увеличением температуры растворимость глиоксалата кальция возрастает (табл. 4).

На основании данных о растворимости был выбран ряд температур 25, 40 и 70°C для оценки влияния температуры на выход и чистоту глиоксалевого кислоты при обработке суспензии глиоксалата кальция в воде раствором HF. Образующийся при заданных условиях раствор глиоксалевого кислоты, полученный в ходе обменной реакции, анализировали методом ЯМР-спектроскопии. На спектре ЯМР ¹H сигнал в области 5.0 ppm принадлежит протону метиновой группы. В спектре ЯМР ¹³C сигнал в области 173 ppm принадлежит атому углерода карбоксильной группы, а сигнал между 85.5 ppm — атому углерода метиновой группы глиоксалевого кислоты, существующей в водном растворе в диольной форме. В растворе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии зафиксировано появление гликолевой кислоты, хроматограммы также содержат пики, относящиеся к щавелевой и глиоксалевого кислотам (табл. 5).

Наибольшее содержание глиоксалевого кислоты в растворе наблюдается при проведении обменной ре-

Таблица 4

Растворимость глиоксалата кальция при 30–70°C

Температура, °C	Растворимость, г·л ⁻¹
30	5.01 ± 0.08
40	10.41 ± 0.08
50	13.23 ± 0.11
60	15.77 ± 0.13
70	19.97 ± 0.16

Схема 5

Получение водного раствора глиоксалевого кислоты

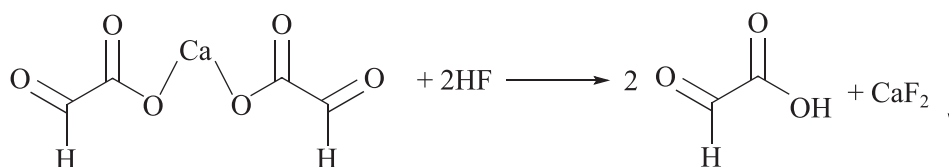
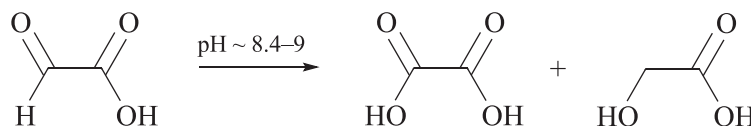


Таблица 5
Содержание кислот в растворах, полученных при различных температурах

$T_{\text{реакции}}, ^\circ\text{C}$	Содержание кислоты, мас%		
	глиоксалевая	щавелевая	гликолевая
25	94.5 ± 1.6	2.2 ± 0.2	3.3 ± 0.2
40	87.9 ± 1.2	5.1 ± 0.3	7.0 ± 0.5
70	78.4 ± 1.5	4.5 ± 0.4	17.1 ± 0.8

Схема 6

Диспропорционирование глиоксалевого кислоты до щавелевой и гликолевой кислот



акции при 25°C . При увеличении температуры синтеза происходит значительное увеличение содержания щавелевой и гликолевой кислот в растворе, вероятно связанное с протекающей при увеличении температуры реакцией диспропорционирования Канницаро глиоксалевого кислоты за счет создания слабощелочной среды вследствие частичной растворимости глиоксалата кальция (схема 6). Установлено, что pH суспензии глиоксалата кальция как соли слабой кислоты и сильного основания на начальном этапе обменной реакции с HF в зависимости от температуры находится в интервале 8.4–9.

Стехиометрия реакции диспропорционирования предполагает образование эквимольного количества щавелевой и гликолевой кислот. Соотношение кислот в разбавленных растворах глиоксалевого кислоты различается вследствие различной растворимости их кальциевых солей, имеющих следующие значения растворимости: оксалат кальция ($0.00067 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), * фторид кальция ($0.016 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), ** глиоксалат кальция ($5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), гликолят кальция ($15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) [10].

В результате обменной реакции образующаяся щавелевая кислота связывается со свободными ионами Ca^{2+} , образуя менее растворимый оксалат кальция, который впоследствии вместе с CaF_2 отделяют фильтрованием, что и приводит к уменьшению концентрации щавелевой кислоты в конечном растворе глиоксалевого кислоты.

Выводы

При окислении глиоксала в присутствии галогеноводородных кислот наибольший выход глиоксалевого кислоты может быть получен при окислении в присутствии HCl. Снижение выхода глиоксалевого кислоты при окислении глиоксала в присутствии HF и HBr обусловлено низкой скоростью накопления реакционноспособных форм глиоксала и протеканием побочных реакций окисления соответственно. Получаемые при окислении глиоксалевого и щавелевого кислоты могут быть селективно разделены обработкой реакционной смеси оксидом магния благодаря различию в растворимости их магниевых солей. Последующая обработка раствора глиоксалата магния раствором хлорида кальция позволяет отделить глиоксалевого кислоту от остатков продуктов окисления глиоксала в виде глиоксалата кальция, обменное взаимодействие которого с HF приводит к образованию водного раствора целевой глиоксалевого кислоты. Глиоксалевого кислота может быть получена при 25°C с высоким выходом и чистотой не менее 94%, тогда как увеличение температуры обменной реакции приводит к увеличению содержания гликолевого кислоты в растворе вследствие протекания побочной реакции диспропорционирования глиоксалевого кислоты на начальном этапе процесса.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-тех-

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1971. С. 96.

** Симанова С. А. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 190.

нологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Г. Филимошкин разработал концепцию и план экспериментов по синтезу глиоксалевой кислоты и ее выделению из реакционной смеси продуктов окисления глиоксаля. И. В. Жук проводил эксперименты по окислению глиоксаля в присутствии различных галогеноводородных кислот при различных условиях синтеза. В. В. Ботвин проводил эксперименты по выделению глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля в виде солей щелочноземельных металлов, интерпретировал результаты ЯМР-спектроскопии. М. А. Поздняков выполнял эксперименты по превращению глиоксалата кальция в разбавленные растворы глиоксалевой кислоты при варьировании температуры и ее последующему концентрированию, интерпретировал результаты высокоэффективной жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии. А. С. Саликов проводил эксперименты по определению растворимости глиоксалата кальция при различных температурах. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Информация об авторах

Поздняков Максим Александрович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5045-1668>

Жук Илья Вячеславович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8776-5430>

Саликов Алексей Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9012-014X>

Ботвин Владимир Викторович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1792-8625>

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8475-1519>

Список литературы

- [1] Поздняков М. А., Жук И. В., Ляпунова М. В., Саликов А. С., Ботвин В. В., Филимошкин А. Г. Глиоксалевая кислота. Способы ее получения, выделения и кристаллизации // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 472–479 [Pozdniakov M. A., Zhuk I. V., Lyapunova M. V., Salikov A. S., Botvin V. V., Filimoshkin A. G. Glyoxylic acid: Synthesis, isolation, and crystallization // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 3. P. 472–479. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2442-2>].
- [2] Pat. US 8754255 B2 (publ. 2008). Process of preparation of glyoxylic acid aqueous solution.
- [3] Mattioda G., Christidis Y. Glyoxylic acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002. V. 17. P. 89–92. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_495
- [4] Pozdniakov M., Rubtsov K., Botvin V., Sorvanov A., Knyazev A., Filimoshkin A. Exchange reactions control for selective separation of glyoxylic acid in technological mixtures of glyoxal oxidation // Sep. Sci. Technol. 2017. V. 52. N 5. P. 876–882. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1269129>
- [5] Pat. US 8426632 B2 (publ. 2013). Crosslinking agent, crosslinked polymer, and uses thereof.
- [6] Ogata Y. Oxidations with nitric acid or nitrogen oxides // Org. Chem. Part C. 1978. V. 381. P. 295–342. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-697252-8.50009-1>
- [7] Поздняков М. А., Саликов А. С., Ботвин В. В., Полещук О. Х., Филимошкин А. Г. Особенности гомогенного окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 802–808 [Pozdniakov M. A., Salikov A. S., Botvin V. V., Poleshchuk O. K., Filimoshkin A. G. Features of homogeneous oxidation of glyoxal to glyoxylic acid // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 4. P. 802–808. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-24881>].
- [8] Lengyel I., Nagy I., Bazsa G. Kinetic study of the autocatalytic nitric acid-bromide reaction and its reverse, the nitrous acid-bromine reaction // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 7. P. 2801–2807. <https://doi.org/10.1021/j100344a021>
- [9] Srinivasakannan C., Vasanthakumar R., Iyappan K., Rao P. G. A study on crystallization of oxalic acid in batch cooling crystallizer // Chem. Biochem. Eng. Q. 2002. V.16. N 3. P. 125–129.
- [10] Пат. РФ 2541790 (опубл. 2015). Способ получения гликолевой кислоты.