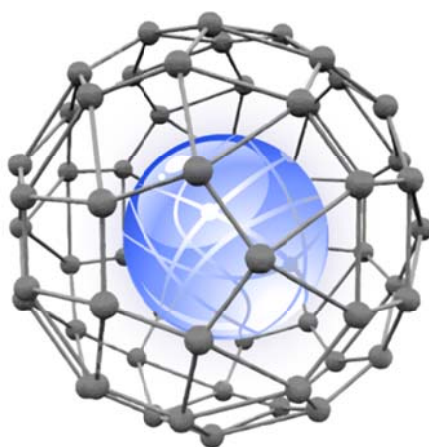


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Материалы Международной научной конференции  
21–22 мая 2015 г.**

**Том 2**



**Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2015**

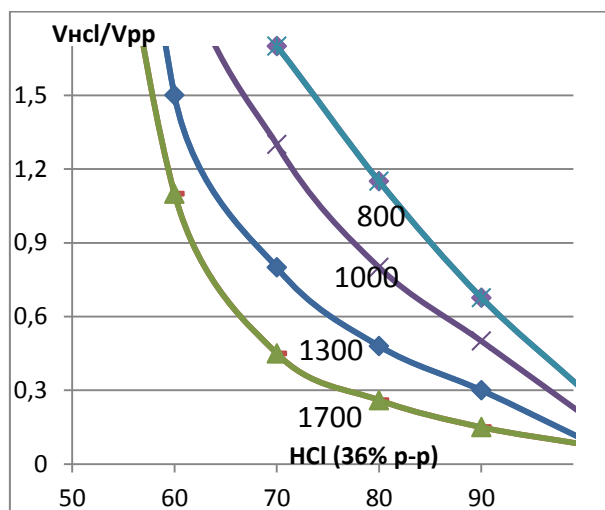


Рис. 1. Зависимости отношения объёмов кислоты и раствора для возникновения кристаллизации от концентрации кислоты, для различных концентраций раствора оксихлорида циркония 1700, 1300, 1000, 800

#### Выводы:

- 1) оптимальная концентрация кислоты, используемая для высаливания оксихлорида циркония находится в интервале от 25 до 36 %;
- 2) пересыщенный раствор оксихлорида циркония должен содержать 1000–1500 г/л  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ;
- 3) температура ведения процесса составляет 20–25 °С.

#### Список литературы

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К.А. Большакова. Т.2. М.: Высшая школа, 1976.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980.
3. Гузеев В.В., Дьяченко А.Н., Жиганов А.Н., Лавренюк П.И. Способ получения микроволокон диоксида циркония // Патент РФ №2193608 от 27.11.2002 г.

#### References

1. Himiya i tehnologiya redkih i rasseyannyh `elementov, pod.red.K.A.Bol'shakova. T.2. M.:Vysshaya shkola, 1976.
2. Vasserman I.M. Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov. L.: Himiya, 1980.
3. Guzeev V.V., D'yachenko A.N., Zhiganov A.N., Lavrenyuk P.I. Sposob polucheniya mikrovolokon dioksida circoniya // Patent RF №2193608 ot 27.11.2002 g.

УДК 54.052

## СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

**Сорванов Александр Александрович**, студент 2 курса, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: wellitson@gmail.com

**Поздняков Максим Александрович**, аспирант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: mks123@yandex.ru

**Рубцов Константин Валерьевич**, магистрант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: r-konst@inbox.ru  
**Филимошкин Анатолий Георгиевич**, д-р хим. наук, профессор кафедры ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена практической ценностью этилового эфира глиоксалевого кислоты как компонента тонкого органического синтеза, который применяется в фармакологии, косметике, гидроочистке нефтепродуктов, в производстве пестицидов, синтезе аминокислот. В Российской Федерации промышленное производство глиоксалевого кислоты и её эфиров отсутствует.

Цель работы: синтез этилглиоксалата с использованием глиоксалевого кислоты и её солей, определение массовой доли полученного эфира, оценка выхода, идентификация эфира и его очистка.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, потенциометрическое кислотно-основное титрование, гравиметрия и др.

Результаты: синтезирован этилглиоксалат различными способами с выходами от 15 до 90%; интерпретированы ИК-спектры эфира, полученного из кальциевой соли глиоксалевого кислоты. Проведена оптимизация подходов к синтезу, выделению и очистке продуктов.

**Ключевые слова:** этиловый эфир глиоксалевого кислоты, глиоксалева кислота, кальциевая соль глиоксалевого кислоты, этерификация.

## SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF GLYOXYLIC ACID ETHYL ESTER

**Alexander A. Sorvanov**, second year student, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: wellitson@gmail.com

**Maxim A. Pozdniakov**, postgraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: mks123@yandex.ru

**Konstantin V. Rubtsov**, undergraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: r-konst@inbox.ru

**Anatoly G. Filimoshkin**, D.Sc., Professor, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

Relevance of the work is due to the practical value of ethyl ester of glyoxylic acid as a component of fine organic synthesis which is used in pharmacology, cosmetics, petroleum hydrorefining, in pesticides and amino acids production. There is no industrial production of glyoxylic acid and its derivatives in Russian Federation.

The aim of the investigation is as follows: synthesis of ethyl glyoxylate from glyoxylic acid and from its salts, determination of the mass fraction of synthesized ethyl esters and their yield; identification and purification of the target product.

The methods used: infrared spectroscopy, potentiometric acid-base titration, gravimetry, etc.

The results: Ethyl glyoxylate was synthesized by different methods with yields from 15 to 90 %, IR-spectra of the ethyl ester obtained from calcium glyoxylate were interpreted. The optimization approaches to the synthesis, isolation and purification of the products have been carried out.

**Key words:** Ethyl glyoxylate, glyoxylic acid, calcium glyoxylate, esterification.

Этилглиоксалат (ЭГ) – желтоватая жидкость с приятным запахом, которая на воздухе становится бесцветной и вязкой [1]. ЭГ в последние годы широко применяется в фармакологии, косметической индустрии, гидроочистке нефтепродуктов, производстве пестицидов, синтезе аминокислот. Однако, несмотря на кажущуюся простоту химической формулы, проведение с высокими выходами синтезов эфира и выделение чистых целевых продуктов сталкивается с серьезными методическими трудностями.

Целью работы является проведение синтеза ЭГ с использованием глиоксалевого кислоты (ГК) и её солей, получение которых в последнее время успешно проводится [2] в ЛКИ ТГУ, оптимизация выходов и идентификации эфира, его выделения и очистки.

Результаты и их обсуждение:

1. Синтез ЭГ прямой этерификацией. В качестве исходных реагентов использовали 50 % водный раствор ГК, этиловый спирт (ректификат, 96 %) и концентрированную серную кислоту в качестве катализатора.



Рис. 1. Схема реакции этерификации ГК этиловым спиртом

1.1 Реакцию проводили при 30 °С, непрерывно перемешивая, в течение 18 ч. ЭГ экстрагировали толуолом из реакционной смеси в присутствии хлорида натрия для разрушения эмульсии. Массовую долю эфира в толуольном экстракте определяли взвешиванием продукта после полного удаления толуола. Выход продукта – 15 %.

1.2 Время реакции 2 ч. при температуре кипения смеси и непрерывном перемешивании. ЭГ экстрагировали толуолом при комнатной температуре. Массовую долю эфира в толуольном экстракте определяли взвешиванием продукта после полного удаления толуола. Выход продукта составил 15 %.

2. Синтез ЭГ из кальциевой соли ГК [3]. В качестве исходных реагентов использовали сухую кальциевую соль ГК, этиловый спирт (ректификат, 96 %) и эквимольное количество концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакцию проводили при 30°С и трёхкратном избытке этанола при перемешивании в течение 1 ч. Сульфат кальция отделяли фильтрованием, промывали его на фильтре холодным этанолом и объединяли с фильтратом. Массовую долю эфира определяли взвешиванием продукта после испарения спирта. Выход продукта – 90 %.

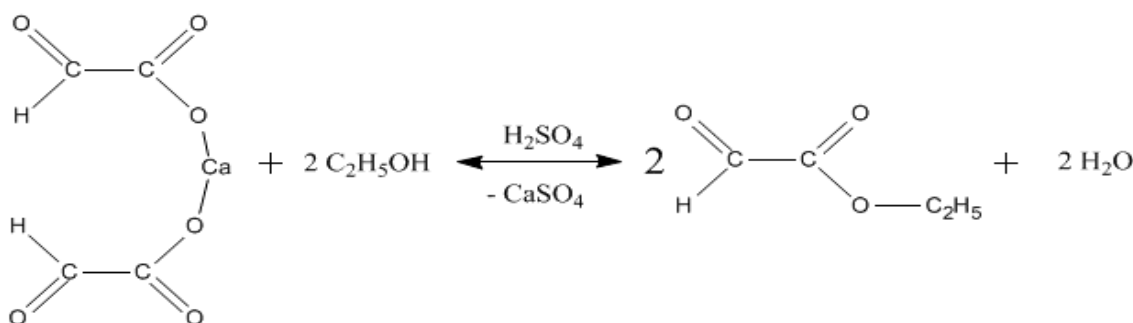


Рис. 2. Схема реакции кальциевой соли ГК с этиловым спиртом

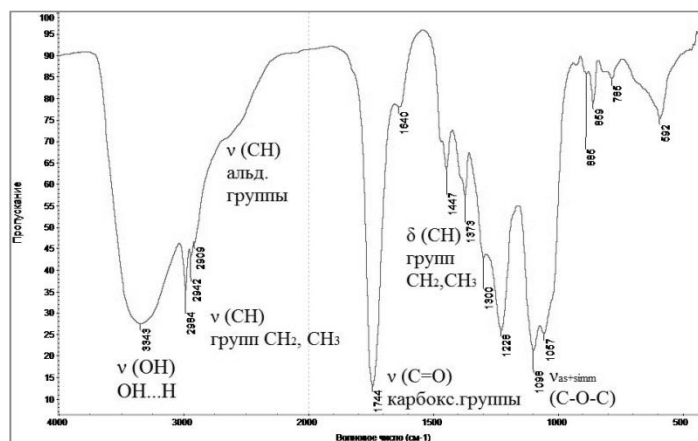


Рис. 3. ИК-спектр ЭГ, полученного из кальциевой соли ГК

3. *Идентификация ЭГ.* Был зарегистрирован и расшифрован [4] ИК-спектр эфира, полученного из кальциевой соли (рис. 3).

Выводы:

- 1) этерификация глиоксалевой кислоты этанолом в классических условиях при умеренных и высоких температурах приводит к малым выходам эфира;
- 2) синтез ЭГ из кальциевой соли ГК протекает за 1 час с высоким выходом, что позволит разработать условия получения охраноспособного продукта;
- 3) дополнительные условия будут включать очистку ЭГ перегонкой под вакуумом в присутствии специальных добавок с периодической регистрацией ЯМР- и ИК-спектров, а так же сопровождаться анализом методом ВЭЖХ.

#### Список литературы

1. Hook J. M. A Simple and Efficient Synthesis of Ethyl and Methyl Glyoxylate // Synthetic Communications. 1984. Vol. 14, Is.1 P. 83–87
2. Pozdniakov M. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt / M. Pozdniakov, K. Rubtsov, L. Rasskazova, A. Filimoshkin // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78
3. Trivedi N. R. Synthesis of Alkyl Glyoxylates / N. R. Trivedi, S. B. Chandalia // Organic Process Research & Development. 1998. Vol. 2, Is.5. P. 332–333
4. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.

#### References

1. Hook J. M. A Simple and Efficient Synthesis of Ethyl and Methyl Glyoxylate // Synthetic Communications. 1984. Vol. 14, Is.1 P. 83–87
2. Pozdniakov M. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt / M. Pozdniakov, K. Rubtsov, L. Rasskazova, A. Filimoshkin // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78
3. Trivedi N. R. Synthesis of Alkyl Glyoxylates / N. R. Trivedi, S. B. Chandalia // Organic Process Research & Development. 1998. Vol. 2, Is.5. P. 332–333
4. Kazitsyna L. A. Primenenie UF, IK- i YaMR-spekroskopii v organicheskoy khimii / L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya. M. Vyssh. shk., 1971. 264 s.

УДК 66.048.6

## НОВЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

**Стеблевская Надежда Ивановна**, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Института Химии Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия Владивостока, 159, E-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

**Белобелецкая Маргарита Витальевна**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института Химии Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия Владивостока, 159, E-mail: [rita@ich.dvo.ru](mailto:rita@ich.dvo.ru)

**Медков Михаил Азарьевич**, д-р хим. наук, заведующий лабораторией Института Химии Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия Владивостока, 159, E-mail: [medkov@ich.dvo.ru](mailto:medkov@ich.dvo.ru)

Интерес к комплексным соединениям на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и смешанных оксидов РЗЭ и других металлов обусловлен их специфическими свойствами, а также тем, что они являются перспективными предшественниками для получения различных материалов на основе оксидов РЗЭ: адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, сверхпроводников, магнетиков, светотрансформирующих полимеров, катализаторов, люминофоров, рентгенозащитных и других композиционных материалов различного функционального назначения, в том числе наноструктурированных.