УДК 547.422.22+54.052 *Оригинальная статья*

Жидкофазное окисление этиленгликоля пероксидом водорода с использованием наноструктурированных серебряных катализаторов

С.Ю. Меньшиков[1], В.С. Курмачева[1], С.А. Федоров[1,2], А.Н. Малышев[1,3], Ю.В. Микушина[4], А.Б. Шишмаков[4], А.А. Тумашов[3,4], А.Е. Пермякова[3], А.А. Остроушко[3]

[1]ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»
620144, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
symenshikov@mail.ru
[2]ФГБУН «Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН»
620016, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
[3]ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620062, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[4]ФГБУН «Институт органического синтеза им. академика И.Я. Постовского УрО РАН»
620137, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.877

Аннотация: Изучена каталитическая активность наноразмерных серебросодержащих композиций в ходе окисления этиленгликоля с использованием пероксида водорода, и селективность протекающих процессов. Исследуемые реакции осуществляли при температуре 60°С. Степень конверсии этиленгликоля определяли методом газовой хроматографии. Состав продуктов окисления этиленгликоля, а помимо этого, и продуктов окисления глиоксаля в реакции с H_2O_2 в присутствии тех же наноразмерных серебросодержащих образцов исследовали с применением методов жидкостной хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В качестве катализаторов в изученных реакциях были использованы для сравнения образцы коллоидного серебра, наноразмерных образцов серебра на углеродном и минеральном носителе – оксиде алюминия. Установлено, что при одинаковом массовом соотношении катализатор – субстрат и одинаковых условиях конверсия этиленгликоля была выше в присутствии образцов коллоидного серебра. Если сравнивать каталитическую активность образцов серебра на оксиде алюминия и на углеродном носителе, то конверсия этиленгликоля в присутствии углерод – серебро оказалась меньше. В изученных условиях каталитического жидкофазного окисления этиленгликоля на серебряных образцах различной природы основным продуктом окисления при избытке окислителя была щавелевая кислота.

Ключевые слова: наноразмерное серебро, каталитические свойства, окисление, пероксид водорода, газовая и жидкостная хроматография, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, кинетика.

Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

Курмачева Вера Сергеевна – аспирант 1 года кафедры химии, инженер кафедры химии, инженер-исследователь научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

Федоров Сергей Андреевич – к.т.н., доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»; старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ФГБУН «Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН»

Малышев Александр Николаевич – аспирант 3 года кафедры безопасности жизнедеятельности, инженер-исследователь кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.

© С.Ю. Меньшиков, В.С. Курмачева, С.А. Федоров, А.Н. Малышев, Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмаков, А.А. Тумашов, А.Е. Пермякова, А.А. Остроушко, 2026

Ельцина», инженер-исследователь научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»
Микушина Юлия Владимировна – младший научный сотрудник лаборатории органических материалов, ФГБУН «Институт органического синтеза им. академика И.Я. Постовского УрО РАН»
Шишмаков Андрей Борисович – к.т.н., научный сотрудник лаборатории органических материалов, ФГБУН «Институт органического синтеза им. академика И.Я. Постовского УрО РАН»
Тумашов Андрей Артурович – к.х.н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; старший научный сотрудник лаборатории асимметрического синтеза, ФГБУН «Институт органического синтеза им. академика И.Я. Постовского УрО РАН»
Пермякова Анастасия Евгеньевна – аспирант 3 года кафедры физической и неорганической химии, младший научный сотрудник отдела химического материаловедения, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, заведующий отделом химического материаловедения, главный научный сотрудник Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Original paper

Liquid-phase oxidation of ethylene glycol with hydrogen peroxide using nanostructured silver catalysts

S.Yu. Menshikov[1], V.S. Kurmacheva[1], S.A. Fedorov[1,2], A.N. Malyshev[1,3], Yu.V. Mikushina[4], A.B. Shishmakov[4], A.A. Tumashov[3,4], A.E. Permyakova[3], A.A. Ostroushko[3]
[1]Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia
[2]Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
[3]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
[4]I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.877

Abstract: The catalytic activity of nanoscale silver-containing compositions in the oxidation of ethylene glycol with hydrogen peroxide, as well as the selectivity of the processes, were studied. The reactions were carried out at a temperature of 60°C using L-micro laboratory setup The degree of ethylene glycol conversion was determined by gas chromatography. The composition of the ethylene glycol oxidation products and, in addition, the oxidation products of glyoxal upon reaction with H_2O_2 in the presence of the same nanoscale silver-containing samples were determined by liquid chromatography and nuclear magnetic resonance spectroscopy. For comparison, colloidal silver samples and nanoscale silver samples supported on a carbon material and on a mineral support (aluminum oxide) were used as catalysts in the reactions investigated. It was established that, under the same catalyst-to-substrate mass ratio and identical conditions, the conversion of ethylene glycol was higher in the presence of the colloidal silver samples. Comparing the catalytic activity of the silver samples supported on aluminum oxide and on a carbon material, the conversion of ethylene glycol in the presence of the carbon–silver catalyst was found to be lower. Under the studied conditions of catalytic liquid-phase oxidation of ethylene glycol on silver samples of various types, the main oxidation product in the presence of an excess of the oxidant was oxalic acid.
Keywords: nanoscale silver, catalytic properties, oxidation, hydrogen peroxide, gas and liquid chromatography, nuclear magnetic resonance spectroscopy, kinetics.

Sergei Yu. Menshikov – Ph. D., Associate Professor, Chemistry Department, Ural State Mining University, ORCID: 0009-0004-0390-0108
Vera S. Kurmacheva – 1st year postgraduate student, Chemistry Department, Engineer, Chemistry Department, Engineer and Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University, ORCID: 0009-0005-5925-021X
Sergei A. Fedorov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS; Associate Professor, Chemistry Department, Ural State Mining University, ORCID: 0000-0002-4201-5177
Alexander N. Malyshev – 3rd year postgraduate student, Department of Life Safety, Engineer and Researcher,

Department of Physico-Chemical Methods of Analysis, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Engineer and Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University, ORCID: 0000-0002-3104-1687
Yuliya V. Mikushina – Junior Researcher, Laboratory of Organic Materials, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the RAS, ORCID: 0000-0002-0873-7483
Andrey B. Shishmakov – Ph. D., Researcher, Laboratory of Organic Materials, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the RAS, ORCID: 0000-0001-5880-2370
Andrey A. Tumashov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Asymmetric Synthesis, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the RAS; Associate Professor, Department of Organic Chemistry and High Molecular Weight Compound, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the RAS, ORCID: 0000-0001-9383-2006
Anastasiya E. Permyakova – 3rd year postgraduate student, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Junior Researcher, Department of Chemical Materials Science, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, ORCID: 0009-0004-3194-4626
Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Head of Department of Chemical Materials Science, Chief Researcher in the Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, ORCID: 0000-0003-0206-5513

Поступила в редакцию/received: 05.08.2026; после рецензирования/revised: 10.09.2026; принята/accepted: 14.09.2026.

1. Введение

В настоящее время довольно активно изучаются методы жидкофазного кислородного каталитического окисления этиленгликоля на биметаллических [1-2] и металлических [3] катализаторах, целью которых является, в том числе, получение гликолевой кислоты. В то же время получение глиоксиловой кислоты удобно проводить, окисляя глиоксаль азотной кислотой при повышенной температуре [4], либо восстанавливая щавелевую кислоту электрохимически [5]. При этом установлено, что в условиях щелочной среды конверсия этиленгликоля возрастает за счет его активации, ведущей к образованию монозамещенного этиленгликолята натрия. Однако в щелочной среде глиоксиловая кислота в значительной степени диспропорционирует по реакции Канниццаро с образованием гликолевой и щавелевой кислот [6]. В качестве промежуточного продукта каталитического кислородного окисления этиленгликоля обнаружен пероксид водорода, концентрацию которого периодически определяют спектрофотометрически с индикатором сульфатом титанила в кислой среде [1]. Поэтому в реакциях селективного окисления спиртов наряду с молекулярным кислородом используется H_2O_2 [7]. В этой связи целью нашей работы являлось изучение перекисного каталитического окисления этиленгликоля и глиоксаля в присутствии наноразмерных образцов серебра с использованием газовой хроматографии (для определения этиленгликоля), а продуктов окисления этиленгликоля и глиоксаля – жидкостной хроматографии и методом протонного магнитного резонанса (ПМР). Жидкостная хроматография позволяет определить также муравьиную кислоту, образование которой не исключено при окислении глиоксаля [6, 8], а с помощью метода ПМР-спектроскопии можно

количественно оценить в оксидате соотношение гликолевой, глиоксиловой и щавелевой кислот по интегральной интенсивности сигнала протонов. Это можно осуществить аналогично тому, как ранее было сделано по соотношению интегральной интенсивности сигнала протонов антрацена и антрахинона в продуктах жидкофазного перекисного окисления антрацена [9]. Образование муравьиной кислоты и ее эфиров было также установлено авторами работы [10] с использованием метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при кислородном окислении метиловых эфиров жирных кислот. В нашей работе окисление органических субстратов пероксидом водорода проводилось для сравнения в присутствии наноразмерных серебряных катализаторов, полученных тремя способами: первый – нанесение серебра на углеродный носитель [11], второй – на оксид алюминия [12], третий – прямое использование коллоидного раствора [13].

Цель данной работы является сравнение каталитической активности гетерогенных образцов наноразмерного серебра при одинаковом массовом соотношении в жидкофазном окислении этиленгликоля и глиоксаля пероксидом водорода.

2. Материалы и методы исследований

В данной работе для синтеза образцов углерод – серебро растворяли в 0,5 мл воды навески $AgNO_3$ (х.ч.) 0,015, 0,05 и 0,13 г, соответственно. К полученным растворам добавляли по 4,5 г (4 мл) водного раствора сахарозы (ч.д.а.) концентрации 750 г/л и перемешивали. Приготовленными рабочими растворами пропитывали по влагоемкости 2 г воздушно-сухих гранул порошковой целлюлозы (ПЦ). Композиты ПЦ – сахароза – $AgNO_3$ сушили на воздухе при комнатной температуре 1 сутки, затем в сушильном шкафу при 90°С – 7 суток. Вес высушенных композитов составил 4,6-4,7 г. Образцы загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали (скорость нагрева 10°С/мин) до 600°С и карбонизировали в течение одного часа при заданной температуре. Выравнивание давления в реакторе при его остывании осуществляли с помощью совмещенного с атмосферой микрокапилляра. Для синтеза нанокомпозиций оксид алюминия – серебро и собственно оксида алюминия в качестве прекурсоров использовали исходные водные растворы, содержащие нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, нитрат серебра $AgNO_3$ (ч.д.а.), поливиниловый спирт (ПВС, молекулярная масса – 44000), поливинилпирролидон (ПВП, молекулярная масса 40000), глицин (х.ч.) и глицерин (ч.д.а.). Прекурсор был рассчитан на получение композиции: 90 мас.% Al_2O_3 и 10 мас.% Ag.

Для получения коллоидного раствора серебра использовали методику [14]. В кипящий перемешиваемый 0,002 М раствор $AgNO_3$ (80 мл, 99°С)

добавляли 0,0075 М раствора цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$ (16 мл). После появления светло-желтой окраски температуру снижали до 89°С и выдерживали 20 мин. Среда раствора нейтральная, pH = 6,4-6,6. Анализ на лазерном анализаторе Horiba LA-950 показал, что преобладающий размер частиц Ag в растворе около 2 нм.

Реакции окисления этиленгликоля и глиоксаля проводили при 60°С после добавления к 100 мл водного раствора субстрата в термостатированной кювете с перемешиванием магнитной мешалкой раствора 36% H_2O_2 в присутствии каталитических количеств образцов наноразмерного серебра (в работе использовался 40% раствор глиоксаля производства томского предприятия «Новохим» ТУ 20.14.61-003-67017122-2021 [15]). Концентрацию непрореагировавшего этиленгликоля в экспериментах определяли газохроматографически непосредственно из реакционной смеси с использованием хроматографа Shimadzu GC-2030 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД, капиллярная колонка XP-FFAP – 50 м, 0,32 мм, 0,5 мкм). Программа хроматографирования: T_{ev} – 240°С, T_{det} – 240°С, начальная температура термостата 130°С с подъемом до 240°С (u = 10°С/мин) и удерживанием на конечной температуре 4 мин. Газ-носитель – N_2. Скорость потока газа-носителя на колонке – 0,7 мл/мин. Режим инжекции – split (1:10), объем вводимой пробы – 1 мкл. Каталитическую активность образцов сравнивали только по конверсии этиленгликоля. Разделение смеси продуктов окисления проводили на приборе для высокоэффективной жидкостной хроматографии «Agilent-1100» (США) с хроматографической колонкой «Phenomenex Luna C18 (2)» 4,6×250 мм, размер частиц сорбента 5 мкм (Phenomenex, США). Подвижная фаза 0,1 М водный раствор KH_2PO_4, доведенный до pH = 2 ортофосфорной кислотой. Общее время анализа – 20 мин. Скорость потока подвижной фазы – 0,8 мл·мин$^{-1}$, температура термостата – 25°С. Детектор диодно-матричный, длина волны 210 нм, щель 8 нм. Спектры ИК и ЯМР анализируемых образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer) в диапазоне частот 4000-400 см$^{-1}$ в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA) и на ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 (Bruker) при комнатной температуре. Рабочая частота для ядер 1Н – 500 МГц. Образцы предварительно растворяли в дейтерированном ДМСО или D_2O.

Удельная поверхность катализаторов определялась методом БЭТ на приборе для измерения удельной поверхности и пористости Sorbi – MS (Россия). Предварительно образцы подвергались термотренировке при 125°С и выдержке в течение 60 мин.

3. Результаты и их обсуждение

В отличие от образцов коллоидного серебра, образцы на носителях могут быть использованы неоднократно. В то же время при одинаковом массовом соотношении катализаторов и субстрата конверсия этиленгликоля (ЭГ), определенная с использованием метода газовой хроматографии, при одинаковых условиях реакции была выше в присутствии образцов коллоидного серебра. Если сравнить каталитическую активность образцов коллоидного серебра, серебра на оксиде алюминия и на углеродном носителе, то, несмотря на более высокую удельную поверхность углеродного носителя (5,20 м^2/г для оксидного, 95,95 м^2/г и 81,91 м^2/г для углеродных носителей), конверсия этиленгликоля в присутствии серебра на углероде оказалась меньше. Объясняется это следующими причинами: в реакционном водном растворе углеродный носитель является гидрофобным, и плохая смачиваемость такого носителя привела к тому, что образец катализатора плавал на поверхности реакционного раствора, в отличие от образцов коллоидного серебра (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Конверсия этиленгликоля в присутствии H_2O_2, определенная газохроматографическим методом анализа.

№*	ЭГ, мл	H_2O_2, мл	Образец, 0,012 г	Мольное соотношение ЭГ: $H_2O_2 : H_2O$	Конверсия ЭГ, %
1	0,5	1,0	Ag	1:3,9:617	51,81
2	0,5	1,0	Ag / Al_2O_3	1:3,9:617	30,9
3	1,0	0,5	Ag / C	1:1:309	15,19

* T = 60°C, t = 2 часа.

Количественное определение продуктов в оксидате осуществлялось методом жидкостной хроматографии. При этом порядок выхода из хроматографической колонки идентифицированных карбоновых кислот был следующий: гликолевая, щавелевая, глиоксиловая кислоты. Ни гликолевого альдегида, ни глиоксаля в продуктах окисления этиленгликоля обнаружено не было, как методом газовой, так и методом жидкостной хроматографии. Поскольку наибольший интерес в смеси полученных карбоновых кислот имела глиоксиловая кислота, то в присутствии полученных серебряных катализаторов также была проведена серия опытов по жидкофазному окислению глиоксаля. В методике расчета массового соотношение $C_2H_4O_3 : C_2H_2O_3 : C_2H_2O_4$ методом жидкостной хроматографии был использован метод нормализации, учитывающий площадь пика каждого идентифицированного компонента, аналогично тому как метод нормализации был использован в методе газовой хроматографии в статьях, опубликованных нами ранее в [16]. При этом, наряду с методом жидкостной

хроматографии, состав продуктов окисления глиоксаля изучался и методом ПМР-спектроскопии. Связано это было с тем обстоятельством, что методом жидкостной хроматографии в продуктах окисления глиоксаля, также, как и в продуктах окисления этиленгликоля, была обнаружена гликолевая кислота. Этот факт указывает на то, что в изученных условиях реакции образующаяся при окислении глиоксаля глиоксиловая кислота претерпевает превращения по реакции Канниццаро с образованием смеси гликолевой и щавелевой кислот (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Селективность образования гликолевой, глиоксиловой и щавелевой кислот при каталитическом окислении этиленгликоля и глиоксаля H_2O_2, определенная методом ВЭЖХ.

№*	Субстрат, мл	H_2O_2, мл	Катализатор, 0,012 г	Мольное соотношение, субстрат: H_2O_2: H_2O	Массовое соотношение $C_2H_4O_3 : C_2H_2O_3 : C_2H_2O_4$, %		
1	1,0	0,5	Ag/C	1,0:1,0:308,7	74,22	14,41	11,36
2	0,5	2,0	Ag/C	1,0:7,8: 617,3	-	52,56	45,23
3	0,5	1,0	Al_2O_3	1,0:3,9: 617,3	-	89,93	10,07
4	1,0	0,5	Ag	1,0:1,0:617,3	-	100	-
5	1,0	0,5	Ag/Al_2O_3	1,0:1,0:617,3	2,4	97,6	-
6	1,0	0,5	Ag/C	1,0:1,0:617,3	3,87	94,8	2,05
7	0,5	2,0	Ag/C	1,0:15,6:1235	8,98	4,67	86,35

*В опытах № 1-3 субстратом являлся этиленгликоль, а в опытах 4-7 субстратом был глиоксаль. T = 60°C, t = 2 часа.

Количественные соотношения карбоновых кислот, определенные методом жидкостной хроматографии в оксидатах глиоксаля, подтверждаются в какой-то степени также методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, когда, в частности, сравнивали интегральную интенсивность сигналов протонов в спектрах ПМР оксидатов глиоксаля после отгонки воды. При этом спектр ПМР, записанный в дейтерированном ДМСО при неполной конверсии глиоксаля, имел сигналы протонов от продуктов олигомеризации непрореагировавшего глиоксаля после упаривания воды. Более простой для интерпретации ПМР спектр был зарегистрирован, когда до упаривания воды смесь карбоновых кислот методом кондуктометрического титрования гидроксидом натрия была превращена в смесь натриевых солей карбоновых кислот. В этом случае регистрация спектра ПМР была проведена не в дейтерированном ДМСО, а в D_2O (см. рис. 1).

В ПМР-спектре имеются сигналы двух метиленовых протонов натриевой соли гликолевой кислоты при 3,66 и 3,68 м.д., а также синглет

альдегидного протона натровой соли глиоксиловой кислоты при 8,54 м.д. Наличие карбонильной группы в данном образце подтверждается также ИК-спектром, в котором обнаружена полоса поглощения при 1718 см$^{-1}$.

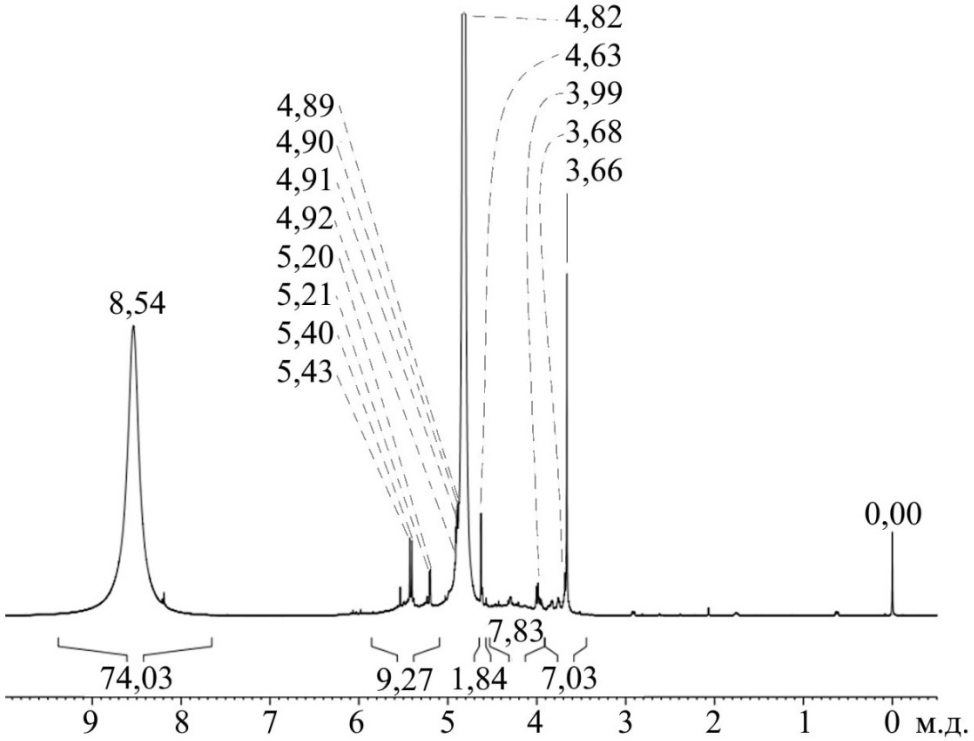

Рис. 1. ПМР спектр смеси натриевых солей карбоновых кислот в D_2O.

4. Выводы

Проведенное исследование показывает, что:

1. При одинаковом массовом соотношении катализаторов и субстрата в изученных условиях реакции более высокая конверсия этиленгликоля наблюдается в присутствии образцов коллоидного серебра.

2. В изученных условиях каталитического жидкофазного окисления этиленгликоля и глиоксаля на серебряных образцах различной природы основным продуктом окисления при определенном соотношении субстрат; окислитель может быть глиоксиловая кислота, а при избытке окислителя основным продуктом становится щавелевая кислота.

То есть для получения глиоксиловой кислоты более целесообразно изучать окисление глиоксаля, а не этиленгликоля и при этом искать компромисс между конверсией субстрата, варьируя некаталитические и каталитические методы окисления.

Исследования выполнены в соответствии с: государственным заданием, выданным Минобрнауки РФ, на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «УГГУ» № 075-03-2026-421 от 16.01.2026; государственным заданием ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М» и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020200072-0).

Библиографический список:

1. **Shi, H.** Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt-Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism / H. Shi, X. Yin, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2019. – V.58. – I. 40. – P. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.
2. **Xu, Y.** Synthesis of glycolic acid by selective oxidation of ethylene glycol over Pt/Sn-beta in a base-free medium / Y. Xu, W. Liu, B. Xu et al. // Reaction Chemistry & Engineering. – 2024. – V. 9. – I. 12. – P. 3122-3132. DOI: 10.1039/d4re00243a.
3. **Wu, S.** Density functional theory study on the selective oxidation of ethylene glycol to glycolic acid over Pt_n (n = 4-5) clusters / S. Wu, Y. Quan, J. Ren // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2025. – V. 19. – I. 8. – Art. № 72. – 11 p. DOI: 10.1007/s11705-025-2585-7.
4. **Olvera-Vargas, H.** Green synthesis of glycolic acid through the electrocatalytic reduction of oxalic acid over black TiO_2: An experimental and theoretical study / H. Olvera-Vargas, O.A. Jaramillo-Quintero, L.D. AlarcónLeón et al. // Journal of Energy Chemistry. – 2024. – V. 100. – P. 544-556. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.09.011.
5. **Пат. 2481322 Российская Федерация, МПК C07C 51/235, C07C 51/27, C07C 59/153.** Способ получения водного раствора глиоксиловой кислоты / Блежер Ф., Симон О., Шутетен А.; заявитель и патентообладатель Clariant Specialty Fine Chemicals (Франция). – № 2010135516/04; заявл. 21.01.09; опубл. 10.05.13, Бюл. № 13. – 10 с.
6. **Водянкина, О.В.** Глиоксаль: монография / О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, Л.А. Петров, А.С. Князев. – Москва: Academia, 2007. – 248 с.
7. **Оленин, А.Ю.** Парциальное каталитическое окисление спиртов: катализаторы на основе металлов и металлокомплексных соединений (обзор) / А.Ю. Оленин, П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 4. – С. 367-383. DOI: 10.1134/S0028242118040184.
8. **Захарова, А.М.** Определение органических кислот, углеводов и подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.М. Захарова, Л.А. Карцова, И.Л. Гринштейн // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 204-210.
9. **Меньшиков, С.Ю.** Влияние примесей в антрахиноне на его каталитическую активность в процессе делигнификации / С.Ю. Меньшиков, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер и др. // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 5. – С. 849-853.
10. **Савельев, Е.А.** Образование муравьиной кислоты и ее эфиров при окислении метиловых эфиров жирных кислот / Е.А. Савельев, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 1. – С. 104-111. DOI: 10.31857/S0044461823010127.
11. **Шишмаков, А.Б.** Синтез гранулированных серебросодержащих углей пиролизом композита порошковая целлюлоза-сахароза-$AgNO_3$ / А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26. – № 1. – С. 22-27. DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_1_22.
12. **Остроушко, А.А.** Синтез и антибактериальные свойства нанокомпозиций оксида алюминия и серебра / А.А. Остроушко, А.Е. Пермякова, Т.Ю. Жуланова и др. // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70. – № 1. – С. 14-25. DOI: 10.7868/s3034560x25010023.
13. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие наноразмерных образцов серебра и полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на реакции перекисного окисления органических соединений / С.Ю. Меньшиков, В.С. Курмачева, С.А. Федоров и др. // Расплавы. – 2025. – № 4. – С. 394-404. DOI: 10.7868/S3034571525040106.
14. **Богачева, Н.В.** Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом / Н.В. Богачева, К.А. Тарбеева, Н.Ю. Огородова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 5. – С. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171.
15. Глиоксаль, 40% раствор. – Режим доступа: www.url: https://novochem.ru/products/raw/glioksal-40-rastvor/. – 15.04.2026.
16. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие $FeSO_4$ и нанокластерных полиоксометаллатов на окисление фенола персульфатом в спиртовой среде / С.Ю. Меньшиков, А.Н. Малышев, В.С. Курмачева и др. // Физико-химические аспекты кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15 – С. 992-999. DOI:10.26456/pcascnn/2023.15. 992.

References:

1. Shi H., Yin X., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt-Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism, *Industrial and*

Engineering Chemistry Research, 2019, vol. 58, issue 40, pp. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.
2. Xu Y., Liu W., Xu B. et al. Synthesis of glycolic acid by selective oxidation of ethylene glycol over Pt/Sn-beta in a base-free medium, reaction chemistry & engineering, 2024, vol. 9, issue 12, pp. 3122-3132. DOI: 10.1039/d4re00243a.3.
3. Wu S., Quan Y., Ren J. Density functional theory study on the selective oxidation of ethylene glycol to glycolic acid over Pt_n (n = 4-5) clusters, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2025, vol. 19, issue 8, art. no. 72, 11 p. DOI: 10.1007/s11705-025-2585-7.
4. Olvera-Vargas H., Jaramillo-Quintero O.A., AlarcónLeón L.D.et al. Green synthesis of glycolic acid through the electrocatalytic reduction of oxalic acid over black TiO_2: An experimental and theoretical study, *Journal of Energy Chemistry*, 2024, vol. 100, pp. 544-556. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.09.011.
5. Bleger F., Simon O., Shuteten A. *Sposob polucheniya vodnogo rastvora glioksilovoj kisloty* [Method for obtaining an aqueous solution of glyoxylic acid]. Patent RF, no. 2481322, 2013. (In Russian).
6. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petrov L.A., Knyazev A.S. *Glioksal': monografiya [Glyoxal: monograph]*. Moscow, Academia Publ., 2007, 248 p. (In Russian).
7. Olenin A.Y., Mingalev P.G., Lisichkin G.V. Partial catalytic oxidation of alcohols: catalysts based on metals and metal coordination compounds (a review), *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, issue 8, pp. 577-592. DOI: DOI: 10.1134/S0965544118080182.
8. Zakharova A.M., Kartsova L.A., Grinstein I.L. Opredelenie organicheskikh kislot, uglevodov i podslastitelej v pishchevykh produktakh i biologicheski aktivnykh dobavkakh metodom vysokoeffektivnoj zhidkostnoj khromatografii [Determination of organic acids, carbohydrates and sweeteners in food products and biologically active additives by HPLC], *Analitika i kontrol [Analytics and Control]*, 2013, vol. 17, no. 2, pp. 204-210. (In Russian).
9. Menshikov S.Yu., Vurasko A.V., Driker B.N. et al. Vliyanie primesej v antrakhinone na ego kataliticheskuyu aktivnost' v protsesse delignifikatsii [The effect of impurities in anthraquinone on its catalytic activity during delignification], *Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]*, 2010, no. 5, pp. 849-853. (In Russian).
10. Savel'ev E.A., Cherepanova A.D., Sapunov V.N. Formation of formic acid and its esters in oxidation of fatty acid methyl esters, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2023, vol. 96, issue 1, pp. 91-98. DOI: 10.1134/s1070427223010123.
11. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V. Sintez granulirovannykh serebrosoderzhashchikh uglej pirolizom kompozita poroshkovaya tsellyuloza-sakharoza-$AgNO_3$ [Synthesis of granulated silver-containing coals by pyrolysis of cellulose-sucrose-$AgNO_3$ composite], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]*, 2023, vol. 26, no. 1, pp. 22-27. DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_1_22. (In Russian).
12. Ostroushko A.A., Permyakova A.E., Zhulanova T.Yu. et al. Preparation and antibacterial properties of alumina-silver nanocomposites, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2025, vol. 70, issue 1, pp. 10-19. DOI: 10.1134/S0036023624602265.
13. Menshikov S.Yu., Kurmacheva V.S., Fedorov S.A. et al. Vozdejstvie nanorazmernykh obraztsov serebra i polioksometallata $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ na reaktsii perekisnogo okisleniya organicheskikh soedinenij [The effect of nanoscale samples of silver and polyoxometallate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ on the reactions of peroxidation of organic compounds], *Rasplavy [Melts]*, 2025, no. 4, pp. 394-404. DOI: 10.7868/S3034571525040106. (In Russian).
14. Bogachev N.V., Tarbeeva K.A., Ogorodova N.Yu. Razrabotka poshagovoj metodiki polucheniya nanochastits serebra tsitratnym metodom [Development of step-by-step method for producing silver nanoparticles by citrate method], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [The Journal ChemChemTech],* 2020, vol. 63, no. 5, pp. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171. (In Russian).
15. Glioksal', 40% rastvor [Glyoxal, 40% solution]. Available at: www.url: https://novochem.ru/products/raw/glioksal-40-rastvor/ (accessed 15.04.2026).
16. Menshikov S.Yu., Malyshev A.N., Kurmacheva V.S. et al. Vozdejstvie $FeSO_4$ i nanoklasternykh polioksometallatov na okislenie fenola persul'fatom v spirtovoj srede [The effect of $FeSO_4$ and nanocluster polyoxometalates on the oxidation of phenol persulfate in an alcohol medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]***,** 2023, issue 15, pp. 992-999. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992. (In Russian).