

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

С.В. Сушкова, С.В. Леванова, И.Л. Глазко

Светлана Вячеславовна Сушкова\*, Светлана Васильевна Леванова, Илья Леонидович Глазко

Кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100

E-mail: sveta\_sushkova@mail.ru \*, kinterm@mail.ru

*Аргументированы необходимость и возможность создания отечественной технологии производства сложных эфиров лимонной кислоты – триалкилцитратов – эффективных и экологически чистых пластифицирующих композиций на базе возобновляемого сырья. Триалкилцитраты чистотой 98-99 % получены азеотропной этерификацией лимонной кислоты алифатическими спиртами C4-C5 в условиях гомогенного кислотного катализа. На примере синтеза триамилцитрата рассмотрены особенности реакции этерификации многоосновной гидроксикислоты. Установлено что при синтезе образуется сложная смесь, состоящая из непрореагировавшей лимонной кислоты, неполных моно-, диэфиров и триамилцитрата. Показано влияние условий синтеза (температуры, соотношения реагентов, количества катализатора и времени реакции) на состав реакционной массы. Разработан метод газо-хроматографического анализа сложных эфиров лимонной кислоты. С учетом особенностей структуры лимонной кислоты и ее неполных эфиров, содержащих полярные карбоксильные группы, реакционную массу предварительно метилировали синтезированным диазометаном. Получена смесь из шести сложных эфиров лимонной кислоты: триметилцитрат; 2-гидрокси-1,2-дикарбоксиметил-3-карбоксамилпропан; 2-гидрокси-1,3-дикарбоксиметилпропан; 2-гидрокси-2-карбоксиметил-1,3-дикарбоксамилпропан; 2-гидрокси-1-карбоксиметил-2,3-дикарбоксамилпропан; триамил-цитрат. Анализ проводили на хроматографическом комплексе «Кристалл-2000М» на капиллярной колонке с привитой неполярной фазой OV-101, длина 100 м, время анализа составило от 22 до 49,5 мин. Получены с использованием метода внутреннего стандарта (стандарт – дициклогексилладипат) эмпирические уравнения для определения калибровочных коэффициентов исходного (триметилцитрат ↔ лимонная кислота) и конечного (триамилцитрат) продуктов в широком концентрационном интервале. Приведены результаты идентификации структур шести эфиров лимонной кислоты, для которых отсутствует информация в существующих базах данных. Исследования проводили методом хромато-масс спектрометрии на приборе SHIMADZU GCMS – QP2010 ионизацией электронным ударом при энергии ионизации 130 эВ. Анализ полученных спектров позволил определить наиболее вероятные пути фрагментации органических молекул и интенсивности пиков образующихся ионов.*

**Ключевые слова:** сложные эфиры лимонной кислоты, этерификация, дериватизация, хромато-масс-спектрометрический анализ, газо-жидкостная хроматография

**Для цитирования:**

Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л. Идентификация и количественное определение сложных эфиров лимонной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 110–117

**For citation:**

Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L. Identification and quantitative determination of esters of citric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 110–117

## IDENTIFICATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF ESTERS OF CITRIC ACID

S.V. Sushkova, S.V. Levanova, I.L. Glazko

Svetlana V. Sushkova\*, Svetlana V. Levanova, Il'ya L. Glazko

Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya st., 244, Samara, 443100, Russia

E-mail: sveta\_sushkova@mail.ru \*, kinterm@mail.ru

*The necessity and possibility of creating a domestic technology for the production of citric acid esters - trialkyl citrates - effective and environmentally friendly plasticizing compositions based on renewable raw materials are substantiated. Trialkylcitrate a purity of 98-99% are obtained by azeotropic esterification of citric acid with aliphatic alcohols C4-C5 under conditions of homogeneous acid catalysis. Using the synthesis of triamyl citrate as an example, the esterification of a polybasic hydroxy acid has been considered. It was established that during the synthesis a complex mixture is formed consisting of unreacted citric acid, incomplete mono-, diesters and triamyl citrate. The influence of synthesis conditions (temperature, reagent ratio, catalyst amount and reaction time) on the composition of the reaction mass is shown. A method of gas chromatographic analysis of citric acid esters has been developed. Taking into account the structural features of citric acid and its partial esters containing polar carboxyl groups, the reaction mass was pre-methylated with synthesized diazomethane. The resulting mixture consists of six esters of citric acid: trimethylcitrate; 2-hydroxy-1,3-dicarboxymethyl-2-carboxyamylpropane; 2-hydroxy-1,2-dicarboxymethyl-3-carboxyamyl propane; 2-hydroxy-1-carboxymethyl-2,3-dicarboxyamyl propane; 2-hydroxy-2-carboxymethyl-1,3-dicarboxyamyl propane; triamylcitrate. The analysis was performed on a chromatographic complex "Crystal-2000M" on a capillary column with a grafted non-polar phase OV-101, length 100 m. The analysis time ranged from 22 to 49.5 min. Empirical equations were obtained using the internal standard method (the standard is dicyclohexyl adipate) to determine the calibration coefficients of the starting (trimethyl citrate in citric acid) and final (triamyl citrate) products in a wide concentration range. The results of identification of structures of six esters of citric acid for which there is no information in existing databases are presented. The study was carried out by method of chromato-mass spectrometry on the instrument SHIMADZU GCMS – QP2010 with ionization by electron impact at ionization energy of 130 eV. The analysis of the obtained spectra made it possible to determine the most probable ways of fragmentation of organic molecules and the intensity of the peaks of the ions formed.*

**Key words:** citric acid esters, esterification, chromatography-mass spectrometry analysis, gas chromatographic analysis, derivatization method

Наиболее применяемыми пластификаторами поливинилхлоридных полимеров являются сложные эфиры органических кислот [1-2]. И здесь существует две основные проблемы. Доступные и распространенные фталатные пластификаторы токсичны, относятся к 2-3 классу опасности, в связи с чем их применение в последнее время заметно сократилось, особенно в ряде европейских стран [3-4]. Пластификаторы на основе алифатических многоосновных кислот – адипинаты, себацинаты – имеют 4 класс опасности, проявляют лучшие эксплуатационные характеристики в переработке полимерных материалов, но их производство в России ограничено из-за отсутствия сырьевой базы [5-7].

Для России наиболее простой выход в данной ситуации состоит в организации микробного синтеза лимонной кислоты (300 тыс. т в год) [8-9]

и пластификаторов на ее основе из отходов производства сахара – мелассы. При переработке такого количества лимонной кислоты можно получить 180-200 тыс. т в год сложных эфиров лимонной кислоты – триалкилцитратов (ТАЦ), что частично покрывает потребность России в эффективных, экологически чистых пластификаторах.

При создании отечественной технологии синтеза триалкилцитратов необходимо было разработать методы анализа полученных смесей эфиров.

Цель работы: синтез, идентификация и количественное определение триалкилцитратов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных эфиров лимонной кислоты проводили на модельных системах, используя лимонную кислоту с содержанием основного вещества 92-95% и линейные алифатические спирты C4-C5 с чистотой 98-99%, методом азеотропной этерификации в присутствии гомогенных катализаторов

разной кислотности в интервале температур 70-110 °С [10-13].

Реакция этерификации лимонной кислоты алифатическими спиртами протекает через образование двух изомеров моноалкилцитрата и двух изомеров диалкилцитрата и заканчивается образованием триалкилцитрата.

Известно, что при анализе реакционной массы, которая состоит из лимонной кислоты, ее моно- и диэфиров, содержащих карбоксильные группы, возникают проблемы из-за того, что они в условиях газо-жидкостной хроматографии не элюируются [14-15].

*Газохроматографический анализ.* Анализ реакционных смесей и продуктов реакции прово-

дили на хроматографическом комплексе «Кристалл – 2000 М» со следующими параметрами: колонка капиллярная с привитой неполярной фазой OV – 101 100 м × 0,2 мм × 0,2 мкм; температура колонки: 120 °С (10 мин) – 15 °С/мин – 260 °С; температура испарителя: 300 °С; температура детектора: 300 °С; газ-носитель: гелий, деление потока 1/80 (рис. 1 и 2).

При анализе использовали метод дериватизации [15] для перевода полярных органических соединений, содержащих карбоксильные группы, в менее летучие. В качестве дериватирующего агента использовали диазометан, синтезированный нами по известной методике [16]. Получили смесь, состоящую из 6 компонентов (схема 1).

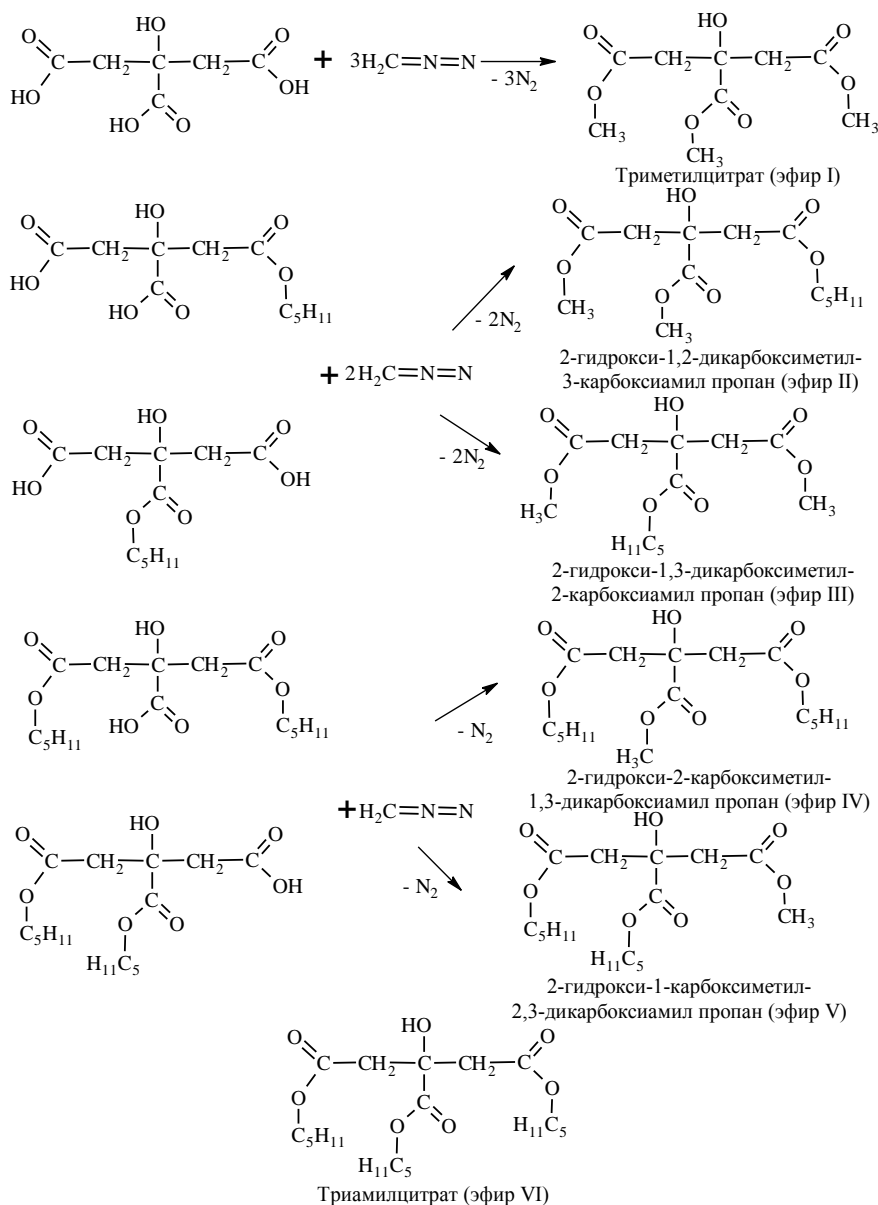


Схема 1. Состав реакционной массы после метилирования продуктов  
Scheme 1. The composition of the reaction mass after methylation of the products

Для количественного определения сложных эфиров лимонной кислоты в реакционной массе использовали метод внутреннего стандарта. В качестве стандарта применяли дициклогексил-адипат (ДЦГА) [15]. Были получены эмпирические уравнения для нахождения калибровочных коэффициентов в широком концентрационном интервале:

$$\text{Для эфира I: } \frac{Q_{\text{ТМЦ}}}{Q_{\text{СТ}}} = 1,764 \cdot \frac{m_{\text{ТМЦ}}}{m_{\text{СТ}}} + 0,099$$

$$\text{Для эфира VI: } \frac{Q_{\text{ТАЦ}}}{Q_{\text{СТ}}} = 2,645 \cdot \frac{m_{\text{ТАЦ}}}{m_{\text{СТ}}} + 0,082$$

Погрешность анализа концентраций продуктов не превышала 5%.

Хромато-масс спектрометрический анализ сложных эфиров лимонной кислоты использовали для идентификации структур полученных эфиров на приборе SHIMADZU GCMS – QP2010 ионизацией электронным ударом при энергии ионизации 130 эВ.

В базе NIST08.LIB до настоящей работы имелась информация только для одного эфира лимонной кислоты – трибутилцитрата:

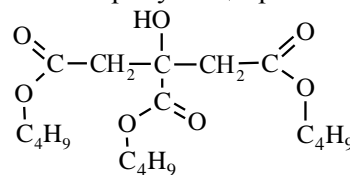


Таблица 1

**Интенсивность пиков ионов трибутилцитрата**  
**Table 1. Intensity of peaks of ions of tributyl citrate**

m/z	Интенсивность, %
43	8
87	6
129	91
185	100
259	23

На схеме 2 представлена фрагментация трибутилцитрата.

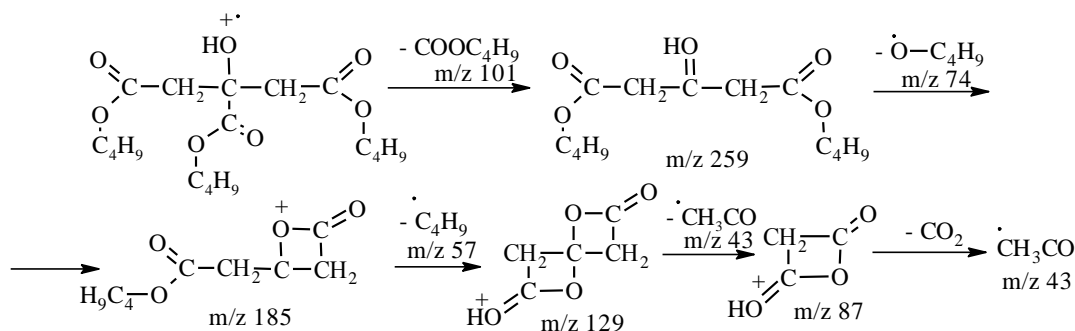


Схема 2. Фрагментация трибутилцитрата  
Scheme 2. Fragmentation of tributyl citrate

Для трибутилцитрата характерен разрыв С-С связи с отрывом сложноэфирной группы  $\bullet\text{COOC}_4\text{H}_9$ . Далее действует принцип, согласно которому распад идет преимущественно по разветвленным атомам углерода. Поэтому группа  $\bullet\text{COOC}_4\text{H}_9$  в первую очередь будет отщепляться от четвертичного атома углерода с образованием иона m/z 259. При дальнейшем распаде действует принцип перегруппировки Мак-Лафферти. Она за-

ключается в выбросе группы  $\bullet\text{O-C}_4\text{H}_9$  с образованием иона m/z 185. Далее происходит выброс иона радикала  $\text{CH}_3\text{CO}\bullet$  с образованием иона m/z 129 [16-17]; в случае распада последнего возможно образование ионов m/z 87 и 43.

Используя трибутилцитрат в качестве тестового образца, идентифицировали полученные сложные эфиры лимонной кислоты. Данные приведены в табл. 2 и на схемах 3-5.

Таблица 2

**Время выхода и интенсивности пиков ионов сложных эфиров лимонной кислоты и алифатических спиртов**  
**Table 2. Time of release and intensity of peaks of ions of citric acid esters and aliphatic alcohols**

Время выхода пиков, мин						
	22,34	26,92	27,23	34,15	35,36	49,48
1	2	3	4	5	6	7
Интенсивность, %						
m/z	Трибутилцитрат (эфир I)	2-гидрокси-1,2-дикарбоксиметил-3-карбоксиамилпропан (эфир II)	2-гидрокси-1,3-дикарбоксиметил-2-карбоксиамилпропан (эфир III)	2-гидрокси-1-карбоксиметил-2,3-дикарбоксиамилпропан (эфир IV)	2-гидрокси-2-карбоксиметил-1,3-дикарбоксиамилпропан (эфир V)	Тапмилцитрат (эфир VI)

1	2	3	4	5	6	7
287	-	-	-	-	9	12
259	-	-	-	-	-	-
231	-	8	-	22	10	-
199	-	33	-	65	85	100
185	-	-	-	-	-	-
175	9	-	15	-	-	-
143	100	100	100	100	28	-
129	-	30	-	35	100	85
115	-	-	-	-	-	-
101	73	30	32	20	-	-
87	-	-	3	2	4	3
71	-	-	5	-	13	19
43	16	17	32	45	50	8

Фрагментация триметилцитрата протекает аналогично трибутилцитрату. В первую очередь от молекулы триметилцитрата отрывается группа  $\text{COOCH}_3$ , с образованием иона  $m/z$  175, затем при отрыве иона  $\bullet\text{OCH}_3$  образуется внутренний ангидрид  $m/z$  143, который превращается в ион  $m/z$  101.

Фрагментация смешанных метиламиловых эфиров представлена на схеме 4 (А, В, С, D).

Анализ спектров смешанных метиламиловых эфиров показал, что первичный распад молекулярного иона также начинается с отщепления сложноэфирной группы, находящейся у четвертичного атома углерода. Это хорошо видно на примере фрагментации 2-гидрокси-1,3-дикарбоксиметил-2-карбоксиамил пропана (эфир II) и 2-гидрокси-1,2-дикарбоксиметил-3-карбоксиамил пропана (эфир III). В результате для эфира III образуется ион  $m/z$  231, наблюдаемый в спектре, а для эфира II данный ион в спектре не наблюдается. Это можно объяснить тем, что в первом случае у четвертичного атома углерода присоединен карбоксиметильный фрагмент, а во втором карбоксиамильный фрагмент. Дальнейший распад иона  $m/z$  231 (эфир III) может протекать по альтернативному пути с образованием иона  $m/z$  143 (интенсивность 100%) и иона  $m/z$  199 (интенсивность 32%). По правилу выброса максимального радикала, выброс радикала  $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{-O}\bullet$  предпочтительнее  $\text{H}_3\text{C-O}\bullet$ , что наблюдается в

спектрах:  $m/z$  199 имеет интенсивность 34%, а ион с  $m/z$  143 – интенсивностью 100%.

При распаде иона  $m/z$  175 (эфир II) может образовываться только ион с  $m/z$  143. Значительная интенсивность молекулярного иона  $m/z$  143 объясняется перегруппировкой и его стабилизацией в виде внутреннего ангидрида, что характерно для дикарбоновых кислот и их эфиров при ионизации электронным ударом [18-20].

Дальнейший распад иона  $m/z$  143 проходит, по-видимому, путем элиминирования радикала  $\bullet\text{OCCCH}_3$ , в результате образуется ион с  $m/z$  101, наблюдаемый в спектре как эфира II, так и эфира III.

При распаде иона  $m/z$  199 наблюдается выброс радикала  $\bullet\text{C}_5\text{H}_{11}$ , приводящий к образованию иона  $m/z$  129, наблюдаемого в спектре только эфира III.

Идентификацию эфиров IV и V можно провести по различию интенсивности пиков  $m/z$  199, 143 и 129. В эфире IV ион  $m/z$  231 может распадаться по двум путям с образованием ионов  $m/z$  199 и 143, но так как выброс максимального алкильного радикала предпочтительнее, то в основном из иона  $m/z$  231 будет образовываться ион  $m/z$  143, поэтому интенсивность этого иона в эфире IV наибольшая (100%), по сравнению с эфиром V. А в

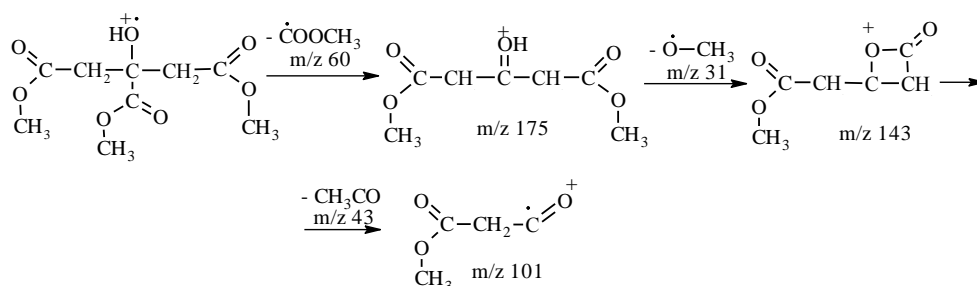


Схема 3. Фрагментация триметилцитрата  
Scheme 3. Fragmentation of trimethyl citrate



эфире V из иона  $m/z$  287 только один путь образования иона  $m/z$  199, и его интенсивность равна 100%, это объясняется наличием в положении 1,3 двух карбоксамидных радикалов.

Фрагментация триамилцитрата (эфир VI)

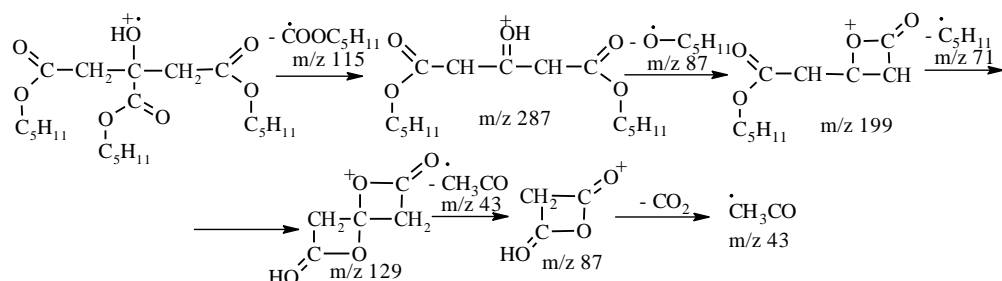


Схема 5. Фрагментация триамилцитрата (эфир VI)  
Scheme 5. Fragmentation of triamyl citrate (ester VI)

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили контролировать состав реакционной массы при синтезе триалкилцитратов, идентифицировать полу-

протекает аналогично фрагментации трибутилцитрата и начинается с отщепления от четвертичного углеродного атома группы  $\cdot\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  с образованием иона  $m/z$  287. Потом происходит выброс группы  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  с образованием иона  $m/z$  129.

ченные продукты, предложить условия для получения триамилцитрата с выходом 95% при чистоте продукта около 98-99%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 19-08-00928А.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гросман Ф. Руководство по разработке композиций на основе поливинилхлорида. СПб.: Профессия. 2009. 608 с.
2. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in polymer science*. 2013. V. 38. N 7. P. 1067-1088. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
3. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in polymer science*. 2004. V. 29. N 12. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
4. Садиева Н.Ф., Искандерова С.А., Зейналов Э.Б., Агаев Б.К. Новые пластификаторы для поливинилхлорида. *Пласт. массы*. 2011. № 2. С. 53-55.
5. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Муллахметов Р.Ф. Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида. *Журн. приклад. химии*. 2016. Т. 89. № 1. С. 3-18.
6. Jia D., Hu L., Feng G., Bo C., Zhang M., Zhou Y. PVC materials without migration obtained by chemical modification of azid-functionalized PVC and triethyl citrate plasticizer. *Materials Chem. Physics*. 2017. V. 190. P. 25-30. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.072.
7. Буйлова Е.А., Абдрахманова Л.К., Нафикова Р.Ф., Клявлин М.С., Мазитова А.К. Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида. *Электрон. науч. журн. Нефтегаз. дело*. 2013. № 1. С. 334-340.
8. Фатыхова А.Р., Камзолова С.В., Моргунов И.Г. Биосинтез лимонной кислоты дрожжами в среде с глицерином. *Вестн. биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова*. 2007. Т. 3. № 4. С. 5-13.
9. Маслова Е.В. Анализ и перспективы развития рынка лимонной кислоты. В сб.: Экономика. Общество. Человек.

## REFERENCES

1. Grosman F. Guidelines for the development of compositions based on polyvinyl chloride. SPb.: Professiya. 2009. 608 p. (in Russian).
2. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in polymer science*. 2013. V. 38. N 7. P. 1067-1088. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
3. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in polymer science*. 2004. V. 29. N 12. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
4. Sadriva N.F., Iskenderov S.A., Zeynalov E.B., Agaev B.K. New plasticizer for polyvinyl chloride. *Plast. Massy*. 2011. N 2. P. 53-55 (in Russian).
5. Davydova O.V., Lakeev S.N., Maidanov I.O., Mullaikhmetov R.F. Ester plasticizers of polyvinyl chloride. *Zhurn. Prikl. Khim*. 2016. V. 89. N 1. P. 3-18 (in Russian).
6. Jia D., Hu L., Feng G., Bo C., Zhang M., Zhou Y. PVC materials without migration obtained by chemical modification of azid-functionalized PVC and triethyl citrate plasticizer. *Materials Chem. Physics*. 2017. V. 190. P. 25-30. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.072.
7. Buylova E.A., Abdrakhmanova L.K., Nafikova R.F., Clafin M.S., Mazitova A.K. Ester plasticizers of polyvinyl chloride. *Electron. Nauch. Zhurn. Neftegaz. Delo*. 2013. N 1. P. 334-340 (in Russian).
8. Fatykhova A.R., Kamzolova S.V., Morgunov I.G. Biosynthesis of citric acid by yeast in medium with glycerin. *Vestn. Biotekhnol. Fiziko-Khim. Biologii im. Yu.A. Ovchinnikov*. 2007. V. 3. N 4. P. 5-13 (in Russian).

- Межвузов. сб. науч. трудов. Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. 2014. С. 108-118.
10. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Павлова К.В. Кинетика этерификации лимонной кислоты в производстве триалкилцитратов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 74-78. DOI: 10.6060/tcct.2017602.5442.
  11. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Александров А.Ю. Этерификация лимонной кислоты алифатическими спиртами C2-C5. *Тонкие хим. технологии*. 2017. Т. XII. № 3. С. 28-31. DOI: 10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32.
  12. Junming X.U., Jianchun J., Zhiyue Z., Jing I. Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst. *Proc. Safety Environ. Protect.* 2010. V. 88. P. 28-30. DOI: 10.1016/j.psep.2009.11.002.
  13. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. Синтез и анализ сложных эфиров диоксановых спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 42-46.
  14. Глазко И.Л. Идентификация и количественное определение диоксановых спиртов и их сложных эфиров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 63-67.
  15. Беккер Х. Органикум. Т. 2. М.: Мир. 2008. 488 с.
  16. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. 2003. 493 с.
  17. NIST Standard Reference Database <https://webbook.nist.gov/>.
  18. Преч Э., Болъцман Ф., Афгольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир. 2006. 440 с.
  19. Gomeno P., Thomas S., Bousquet C., Maggio A-F., Civade C., Brenier C., Bonnet P-A. Identification and quantification of 14 phthalates and non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS. *J. Chromatograph. B*. 2010. V. 949-950. P. 99-108. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.12.037.
  20. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Маслакова А.С., Леванова С.В. Идентификация сложных эфиров карбоновых кислот различного строения методом хроматомасс-спектрометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 55-58.
  21. Леденева И.В., Фалалеев А.В., Картавец П.А., Перельгина И.Э., Ляпун Д.В. ГХ/МС анализ продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2015. Т. 15. № 2. С. 280-287.
  9. Maslova E.V. Analysis and prospects of development of citric acid market. In: Economics. Society. Man. Interuniv. col. of sci. works. Belgorod: Belgorod Gos. Technol. Un-t V.G. Shukhov. 2014. P. 108-118 (in Russian).
  10. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V. Kinetic of esterification of citric acid in production of trialkyl citrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 74-78 (in Russian). DOI:10.6060/tcct.2017602.5442.
  11. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Alexandrov A.Yu. Esterification of citric acid with aliphatic alcohols C2-C5. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2017. V. XII. N 3. P. 28-31 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32.
  12. Junming X.U., Jianchun J., Zhiyue Z., Jing I. Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst. *Proc. Safety Environ. Protect.* 2010. V. 88. P. 28-30. DOI: 10.1016/j.psep.2009.11.002.
  13. Guryanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Kirgizova I.N. Synthesis and analysis of dioxane alcohols esters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 10. P. 42-46 (in Russian).
  14. Glazko I.L. Identification and quantitative determination of dioxane alcohols and their esters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 63-67 (in Russian).
  15. Becker H. Organikum. M.: Mir. 2008. V. 2. 488 p. (in Russian).
  16. Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. 2003. 493 p. (in Russian).
  17. NIST Standard Reference Database <https://webbook.nist.gov/>.
  18. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. M.: Mir. 2006. 440 p. (in Russian).
  19. Gomeno P., Thomas S., Bousquet C., Maggio A-F., Civade C., Brenier C., Bonnet P-A. Identification and quantification of 14 phthalates and non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS. *J. Chromatograph. B*. 2010. V. 949-950. P. 99-108. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.12.037.
  20. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V. Identification of esters of carboxylic acids with different structures by the method of chromatomass-spectrometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 5. P. 55-58 (in Russian).
  21. Ledeneva I.V., Falaleev O.V., Kartavtsev P.A., Perelygina I.E., Lyapun D.V. GC/MS analysis of products of oxidation of methyl esters of fatty acids of sunflower oil. *Sorbtsion. Khromatograf. Prots.* 2015. V. 15. N 2. P. 280-287 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.04.2019  
Принята к опубликованию 02.07.2019

Received 02.04.2019  
Accepted 02.07.2019