

Список литературы

1. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов / Н.Н. Басаргин, В.А. Голосницкая, Ю.Г. Розовский и др. – М.: Наука, 1980. – С. 180.
2. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, Г.Е. Лунина и др. – М.: Наука, 1986. – С. 200.
3. Басаргин Н.Н., Лунина Г.Е. // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 8. – С. 2030.
4. Булатов М.И., Калинин Р.П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – С. 250.
5. Yrving H., Rossotti H. // Acta Chem. Scand. – 1956. – V. 10. – P. 72.

ABOUT INTERRELATION BETWEEN THE ACID-BASIC PROPERTIES OF MONOAZOSUBSTITUTED PYROCATECHIN DERIVATIVES AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THEIR COMPLEXES WITH TIN (II)

G.E. Lunina

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

Conditions of formation and property of tin complex compounds with number of monoazosubstituted pyrocatechin derivatives is investigated by the spectrophotometry. Correlation of pK_{OH}^{value} from functional groups of reagents with pH_{50} of complex formation reaction as well as with stability of complexes (pK_{H}^{value}). This correlation allows to perform the quantitative forecast of some analytical characteristics of the complexes.

Key words: organic reagents, correlations, the acid-basic properties, complex connections.

УДК 541.127.2

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, РЕАГЕНТОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ, ХРОМАТОГРАФИИ, ПОЖАРОТУШЕНИЯ И ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

В.А. Перистый

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Разработана химическая технология производства: полупродуктов для синтеза лекарственных веществ (пиридин-3-сульфокислота, диэтилсульфат); реагентов для металлургии (олефинсульфонаты C_8 - C_{10} , высокочистый лаурилсульфат натрия); реагентов для хроматографии (индивидуальные низкомолекулярные алкансульфонаты и высокомолекулярные сложные эфиры); пожаротушающих препаратов (олефинсульфонаты C_{10} - C_{12}); препаратов для стоматологии (полиакриловая кислота, м-крезолформальдегидная смола). Производство названных реагентов освоено на опытно-производственных установках технопарка БелГУ.

Ключевые слова: пиридин-3-сульфокислота, лаурилсульфат, диэтилсульфат, олефинсульфонаты, алкансульфонаты, сложные эфиры, полиакриловая кислота, м-крезолформальдегидная смола, сульфирование, полимеризация, поликонденсация.

Введение

Данный материал представляет собой краткое подведение итогов тридцатилетней исследовательской и инженерной работы, выполненной на базе НИЛ химической технологии БелГУ. Он является логическим продолжением работ в области технологии органического синтеза, начатых автором в 1965 г. в стенах ВНИИСИНЖ.

Ниже приводятся основы химической технологии получения вышеперечисленных реагентов.

Результаты исследования

1. Пиридин-3-сульфокислота (PyrSO_3H).

Применяется при получении анабазина и никотиновой кислоты. Разработанный автором технологический процесс состоит из 2-х стадий:

1. Сульфирование пиридина в присутствии ртутных катализаторов высокопроцентным олеумом при его \sim 3-кратном избытке и переменном температурном режиме.

2. Выделение PyrSO_3H из реакционной сульфомассы путём кристаллизации из разбавленных водных сернокислотных растворов при минусовых температурах.

2. Диэтилсульфат (ДЭС).

Применяется как этилирующий агент при синтезах различных лекарственных веществ. Проведенные нами исследования позволили создать более конкурентоспособный метод получения ДЭС, который состоит из 2-х стадий:

1. Сульфирование диэтилового эфира хлорсульфоновой кислотой.

2. Выделение ДЭС путём его экстракции четырёххлористым углеродом. Это позволило избежать значительных технологических трудностей, сократить потери и получить высококачественный продукт с выходом 85-90% от стехиометрии.

3. Олефинсульфонаты лёгких фракций α -олефинов.

Прогрессивная технология литейного производства заключается в применении вспененных жидкотекучих самоотвердеющих смесей (ЖСС) для заполнения литейных форм. При реализации данной технологии возникают затруднения в подборе пенообразователя, который должен быть устойчивым в щелочной среде, образовывать пену кратностью не ниже $2,7 \div 3,2$ и по истечении 15-30 мин после замешивания, когда смесь начинает твердеть, пена должна разрушаться. Это обеспечит газопроницаемость затвердевшей формовочной смеси, т.к. при отсутствии при литье газопроницаемости в отливке образуются раковины, что является причиной брака.

При подборе требуемого для этих целей пенообразователя было испытано множество ПАВ-пенообразователей. Однако положительные результаты были получены только при применении низкомолекулярных олефинсульфонатов фр. $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ [1, 2].

При разработке технологии получения низкомолекулярных олефинсульфонатов возникли трудности при сульфировании α -олефинов газообразной трёхокисью серы, связанные с большим уносом α -олефинов и $\text{SO}_3(\text{г})$ отходящим газовым потоком. Проведенные исследования показали, что летучесть кондиционной сульфомассы в 200 раз ниже, чем у исходных α -олефинов, а хемосорбция $\text{SO}_3(\text{г})$ – в 20 раз более эффективна сульфомассой, чем α -олефинами. Эти закономерности были учтены при разработке и создании экологически чистой непрерывной прямоточной технологической схемы сульфирования в аппаратах объёмного типа [3].

4. Лаурилсульфат натрия.

В последние годы лаурилсульфат стал применяться в качестве ПАВ, повышающего качество гальванопокрытий. Особенно это относится к гальванопокрытиям аппаратуры непрерывной разливки стали, которые кроме жаро- и механической прочности должны быть, что особенно важно, устойчивыми к резким перепадам температур. Кроме того содержание примесей в лаурилсульфате не должно превышать нескольких сотых долей процента. Именно эти жёсткие требования вызвали

необходимость в разработке соответствующей специальной технологии получения высокочистого лаурилсульфата, суть которой заключается в следующем [4]:

1. Сульфатирование лаурилового спирта хлорсульфоновой кислотой с последующим удалением из сульфомассы реакционного хлороводорода путём вакуумирования.
2. Нейтрализация отвакуумированной сульфомассы водно-ацетоновым раствором едкого натра с последующей фильтрацией от выпавших минеральных солей.
3. Ступенчатая кристаллизация лаурилсульфата из водно-ацетонового раствора.

5. Алкансульфонаты натрия.

Алифатические алкансульфонаты C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8 применяются как ионпарные анионные реагенты при анализах методом ВЭЖХ витаминов, антибиотиков, физиологически активных и других термолабильных органических веществ. Суть разработанной технологии их получения заключается в следующем [5]:

1. Получение на основе соответствующих спиртов алканбромидов.
2. Сульфирование бромалканов сульфитом натрия.
3. Выделение из полученной сульфомассы хроматографически чистых алкансульфонатов путём перевода их натриевых солей в Н-форму с последующим отфильтровыванием реакционного хлорида натрия, концентрированием кислого раствора и его нейтрализацией и, наконец, кристаллизация алкансульфонатов из водного ацетона.

6. Высокомолекулярные сложные эфиры.

Применяются при настройке газовых хроматографов, расшифровке хроматограмм, определении индексов Ковача. Разработанный автором технологический процесс их получения состоит из 3-х стадий:

1. Очистка исходных высших кислот и спиртов.
2. Процесс этерификации в присутствии мелкодисперсного катализатора на основе рутила, приготовленного по специальной технологии.
3. Выделение и очистка конечных продуктов.

Цетилкаприлат и цетилкапринат очищали путём вакуумной ректификации; остальные шесть более высокомолекулярных эфиров – путём кристаллизации из ацетона либо из изопропанола.

7. Олефинсульфонаты средних фракций α -олефинов.

Растворы традиционных ПАВ-пенообразователей могут генерировать высокочратную пену, которая, покрывая очаг горения и прекращая доступ кислорода воздуха к нему, способствует тушению возгорания. Однако в минерализованной морской воде красность их пены снижается. Как показали исследования, для олефинсульфонатов фр. C_{10} - C_{12} высокая кратность пены характерна не только для пресной, но и для морской воды, поэтому они могут применяться в качестве пожаротушащих препаратов на морском флоте [6].

Разработанный технологический процесс получения олефилсульфонатов C_{10} - C_{12} состоит из 3-х стадий:

1. Сульфирование α -олефинов газовой смесью SO_3 – воздух.
2. Нейтрализация полученной сульфосмеси гидроксидом натрия и её высокотемпературный гидролиз.
3. Отгонка несulfированных веществ путём дросселирования предварительно нагретого до 160-170°C гидролизата.

8. Полиакриловая кислота (ПАК).

ПАК – стоматологический поликарбонатный пломбирочный цемент. С целью разработки технологии получения порошкообразной ПАК было изучено влияние параметров процесса на качество ПАК и её медико-технические свойства, проведены коррозионные испытания, оптимизирован тепловой режим процесса. В результате создан одноаппаратный процесс получения порошкообразной ПАК [7].

9. Крезол-формальдегидная смола.

Применяется как бактерицидный и бактериостатический полимер в стоматологии при заполнении зубных каналов после удаления нервов. Разработанный технологический процесс получения данной смолы заключается в проведении поликонденсации крезола с формальдегидом, очистке от катализатора и остаточных мономеров полученной смолы с последующим ее растворением в изопропанол.

Заключение

Лабораторные данные, полученные по всем девяти разработанным способам, были перенесены на опытные установки в металле, где после уточнения и доработки технологии были выпущены опытные партии каждого из описанных выше веществ. Результаты испытаний подтвердили их полную пригодность применения в соответствующих областях. Причём по качеству они не уступают зарубежным аналогам.

Список литературы

1. Перистый В.А. Жидкая самоотвердеющая смесь. Авторское свидетельство № 446.157 Ru B 22 с.
2. Перистый В.А. Жидкая самоотвердеющая смесь для литейных форм и стержней. Авторское свидетельство № 460.673 Ru B 22 с.
3. Перистый В.А. Способ получения непредельных сульфонов или алкиларилсульфонов натрия. Авторское свидетельство № 747.853 Ru C 07 с 139/00.
4. Перистый В.А. Способ получения лаурилсульфата натрия. Патент РФ № 2.271.351. Опубликовано 10.03.06. Бюл. № 7.
5. Перистый В.А. Разработка основ технологии получения алкансульфонов // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Белгород, 11-14 окт. 2004 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С. 140-145.
6. Перистый В.А. Состав пенообразователя для пожаротушения. Авторское свидетельство № 1.130.355 Ru A 62 Д № 1/100.
7. Перистый В.А. Способ получения полиакриловой кислоты. Патент РФ № 2.266.918 Ru C 08 F № 120/06. Опубликовано 27.12.05. Бюл. № 36.

THE DEVELOPMENT OF THE CHEMICAL TECHNOLOGY BACKGROUNDS OF PRODUCTION OF INTERMEDIATES FOR SYNTHESIS OF MEDICAL PREPARATIONS, REAGENTS FOR METALLURGY, CHROMATOGRAPHY, FIRE EXTINGUISHING AGENTS, AND PREPARATIONS FOR STOMATOLOGY

V.A. Peristiy

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

We have developed chemical technology of manufacturing of the following products: intermediates for synthesis of drugs such as pyridine-3-sulfonic acid and diethylsulfate; reagents for metallurgy (olefinesulfonates C₁₀-C₁₂, lauryl sulfate of high purity); reagents for chromatography (individual low molecular weight alkane sulfonates and long chain esters); fire extinguishing agents; preparations for stomatology (polyacril acid, m-cresolformaldehyde resin). The reagents concerned are produced on the experimental plant at the BelSU.
Key words: pyridine-3-sulfonic acid, lauryl sulfate, diethylsulfate, olefinesulfonates, alkane sulfonates, esters, polyacrilc acid, m-cresolformaldehyde resin, sulfation, polymerization, polycondensation.