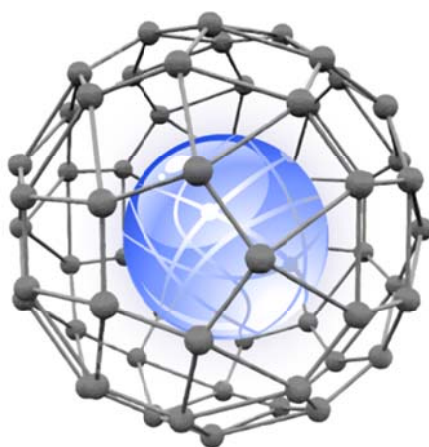


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 2



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

Извлечение скандия проводили из сернокислого раствора, моделирующего растворы подземного выщелачивания урана (МР) состава, г/л: Sc 0,003–0,01, Y 0,01, K1,0, Mg 0,4, Ca 0,4, Fe(III) 0,3, Al 0,7, pH 1,7–1,8. Коэффициенты распределения Sc, Y, Mg, Fe и Al при соотношении фаз 100 мл/г составляют 453, 8, 4,9, 250 и 14 соответственно. Кинетику сорбции скандия изучали методом ограниченного объема раствора при соотношении объема раствора к массе сорбента 100 мл/г. Установлено, что при сорбции из индивидуального сернокислого раствора Sc(III) ($C_{Sc} = 8,6$ мг/л, pH = 1,7) время полусорбции составляет 25 сек., при сорбции из МР – 5 мин. Максимальная статическая обменная емкость сорбента по скандию при его извлечении из МР составила 1140 мг/кг.

Полученные сорбционные характеристики нового волокнистого азотфосфорсодержащего сорбента позволяют рекомендовать его для извлечения скандия из кислых сульфатных растворов сложного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт №14.578.21.0014, уникальный идентификатор RFMEI5714X0014) в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Работа проводилась с использованием оборудования ЦКП НИТУ МИСиС.

Список литературы

1. Scandium. // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. P. 140–141. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium> (дата обращения: 19.02.2015)
2. Филатов Ю.А. // Технология легких сплавов. 2013. №4. С. 61–65.
3. Соколова Ю.В. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79, Вып.4. С. 583–588.

Reference

1. Scandium. // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. R. 140–141. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium> (data obrascheniya: 19.02.2015)
2. Filatov Yu.A. // Tehnologiya legkih splavov. 2013. No 4. S. 61–65.
3. Sokolova Yu.V. // Zhurnal prikladnoj himii. 2006. T.79, Vyp.4. S. 583–588.

УДК 54.058

ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

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

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

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

Глиоксалева кислота как компонент тонкого органического синтеза широко применяется в гидроочистке нефтепродуктов, в фармакологической промышленности, в производстве пестицидов, аминокислот и др.

важных продуктов малотоннажной химии. Промышленное производство глиоксалевой кислоты и её производных в последнее десятилетие в мире набирает темпы, а в РФ оно пока отсутствует.

Цель работы: разработка тонких методов выделения глиоксалевой кислоты на стадии её осаждения в виде малорастворимой кальциевой соли из продуктов окисления глиоксаля.

Методы исследования: ВЭЖХ, атомно-эмиссионная спектроскопия, потенциметрическое кислотно-основное титрование.

Результаты: разработан метод почти количественного выделения глиоксалевой кислоты из агрессивной реакционной среды, содержащей сильные неорганические кислоты.

Ключевые слова: глиоксаль, глиоксалевая кислота, глиоксалат кальция, осаждение.

GLYOXYLIC ACID ISOLATION FROM THE MIXTURE OF GLYOXAL OXIDATION PRODUCTS

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

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

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 glyoxylic acid as a component for fine organic synthesis which is used in pharmacology, petroleum hydrorefining, in pesticides and amino acids production and other important fine chemical products. There is no industrial production of glyoxylic acid and its derivatives in Russia.

The main aim of this work is development of fine methods for glyoxylic acid isolation by precipitation of insoluble calcium salts from oxidation products of glyoxal.

The methods used in the study: HPLC, atomic emission spectroscopy, potentiometric acid-base titration

The results: almost quantitative separation of glyoxylic acid from aggressive reaction medium, containing strong inorganic acids was developed.

Key words: glyoxal, glyoxylic acid, calcium glyoxylate, precipitation.

Глиоксалевая кислота (ГК) как компонент органического синтеза находит широкое применение в следующих областях:

- получение синтетического ванилина (до 50 % объема производимой кислоты);
- получение анестетиков (аллантаин), антибиотиков амоксицилинового ряда, препаратов для кардиологии (атенолол и производные);
- синтез биоразлагаемых полимеров (полиглиоксалаты);
- производство агрохимикатов;
- производство косметических средств;
- в специальной химии (ракетное топливо, бризантные вещества).

Целью работы является разработка тонких методов выделения глиоксалевой кислоты с максимальными выходами на стадии осаждения её в виде малорастворимой кальциевой соли из агрессивной среды окисления глиоксаля. Ранее нами было показано, что выделять кислоту из смеси продуктов окисления можно при строгом контроле pH среды. Однако точное измерение pH гетерогенной системы затруднительно и поэтому осадок загрязнен оксалатом кальция [1]. Мы разработали метод осаждения глиоксалевой и щавелевой кислот (побочный продукт) без разделения по диапазонам pH. На следующих стадиях можно проводить анализ смеси на содержание катионов Ca^{2+} , которые будут принадлежать именно глиоксалату кальция из-за значительных различий в растворимости продуктов.

Результаты и их обсуждение: Ниже приведена модификация известного способа окисления глиоксаля [2, 3] с целью получения смесей для выделения ГК как целевого продукта.

1. Окисление водного раствора глиоксаля. В качестве исходного вещества использовали 40 % водный раствор глиоксаля. Окисление проводили при температуре 70 °С концентрированной азотной кислотой в присутствии соляной. По завершении реакции в смеси содержится смесь глиоксалевой и щавелевой кислот, а также остатки соляной и азотной кислот.

2. Осаждение глиоксалевой и щавелевой кислот.

Глиоксалевая и щавелевая кислоты, содержащиеся в смеси продуктов окисления глиоксаля, взаимодействует с карбонатом по схеме (рис. 1).

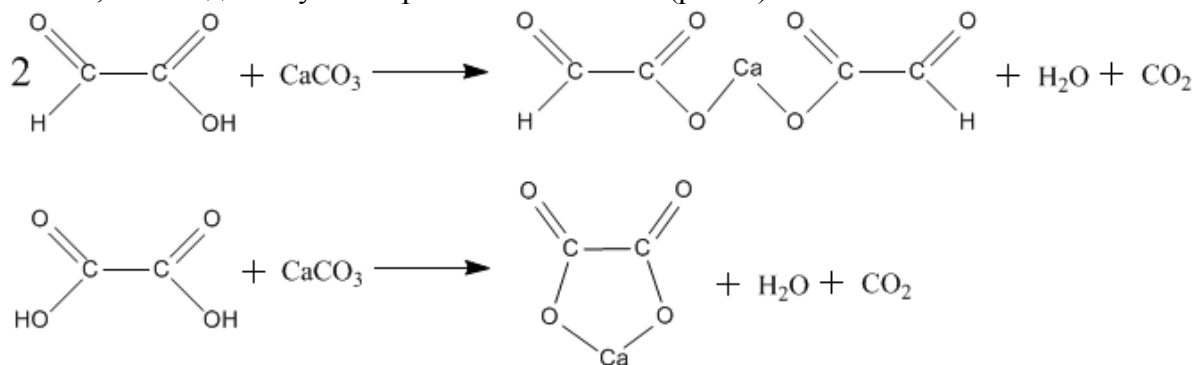


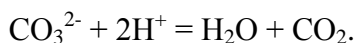
Рис. 1. Схема осаждения органических кислот карбонатом кальция

К 30 мл реакционной смеси при перемешивании вносили разное количество CaCO_3 . Образующийся осадок фильтровали, определяли рН фильтрата, осадок промывали 10 мл дистиллированной воды, сушили под вакуумом до постоянной массы. Навеску сухого осадка взмучивали в точном объёме дистиллированной воды. При этом в раствор полностью переходит кальциевая соль глиоксалевой кислоты, а оксалат кальция отделяли центрифугированием.

Данные АЭС и рН-метрии в опытах по осаждению ГК

Количество добавленного CaCO_3 , моль	Содержание глиоксалата кальция, %	рН фильтрата
0,0401	26,39	1,42
0,0499	62,21	1,57
0,0534	64,49	1,67
0,0567	64,83	1,83
0,0601	67,89	1,91
0,0633	69,04	2,30
0,0662	68,85	5,78
0,0700	67,51	6,15
0,0733	66,15	6,15
0,0766	63,39	6,16
0,0800	60,74	6,54
0,0900	53,26	6,68
0,1000	46,59	6,68

Содержание глиоксалата кальция определяли методом АЭС, причем его количество в смеси увеличивается по мере увеличения количества CaCO_3 (осадитель) до полного осаждения ГК. Дальнейшее добавление осадителя приводит к снижению доли глиоксалата кальция (таблица) и резкому увеличению рН среды. Это происходит по завершении реакций кислот с CaCO_3 , причем глиоксалат кальция осаждается в последнюю очередь при более высоких значениях рН. Таким образом, для полного выделения ГК в виде её кальциевой соли достаточно определить общую кислотность смеси продуктов окисления кислотно-основным титрованием, что позволяет рассчитывать эквивалентное количество CaCO_3 по уравнению:



Выводы:

- 1) в рамках нового подхода методом кислотно-основного титрования можно с высокой точностью определять оптимальное количество осадителя (CaCO_3) для выделения глиоксалевой кислоты с максимальным выходом в виде её малорастворимой кальциевой соли;
- 2) недостаток карбоната кальция приводит к потерям целевого продукта (кальциевой соли глиоксалевой кислоты), которая осаждается из смеси в последнюю очередь при постепенном повышении pH;
- 3) результаты работы позволяют провести математическое планирование эксперимента по исследованию механизма окисления глиоксаля с целью поиска путей управления окислением.

Список литературы

1. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78.
2. Engel R., Vert M. Glyoxal oxidation by hot nitric acid // Journal of the Chemical Society. 2001. Vol. 40, No 1. P. 30–33.
3. Mattioda G. Glyoxylic Acid // Wiley, Weinheim, 2012. P. 89–92.

УДК 547.823+547.471+541.69+541.697

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ НА ОСНОВЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)ПИПЕРИДОНА

Пралиев Калдыбай Джайлович, академик НАН РК, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: praliyev@gambler.ru

Искакова Тыныштык Кадыровна, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Ибраева Сымбат Сериковна, PhD докторант, кафедра химической технологии органических веществ, научно-образовательный центр химической инженерии, Казахстанско-Британский технический университет, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: symba_t@mail.ru

Пичхадзе Гурам Михайлович, д-р. мат. наук, профессор, заведующий кафедрой фармакологии, Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, 050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 94

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых высокоэффективных и низкотоксичных лекарственных средств.

Цель работы заключалась в получении новых гомологов местного анестетика и антиаритмика Казкаин (гидрохлорида 1-(2-этоксипиперидил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина).

Методы исследования: классические реакции органической химии, ИК и ЯМР спектроскопия

Результаты: Синтезированы новые гомологи местноанестезирующего средства Казкаин. Показано, что замена атома водорода при тройной связи на алкильные заместители приводит к появлению местноанестезирующего действия.

Ключевые слова: алкинилпиперидолы, β -циклодекстрин, местноанестезирующая активность.