

16. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Формирование фазового состава и термическая стабильность (Na₂O)-Cr₂O₃-MoO₃/γ-Al₂O₃-катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2012. № 5. С. 94-106.
17. Iannibello A., Marengo S., Tittarelli P., Morelli G., Zecchina A. Spectroscopic Study of the Structure of Chromium (VI), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) Oxospecies on Aluminum Oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1984. V. 80. N 8. P. 2209-2223.
18. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G. Structure and Catalytic Activity of MoO₃-Al₂O₃ Systems. I. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts // J. Catal. 1975. V. 36. N 1. P. 81-92.
19. Асмолов Г.Н., Крылов О.В. Исследование окисномолибденовых катализаторов, нанесенных на γ-Al₂O₃ и MgO, с помощью спектров диффузного отражения // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 4. С. 1028-1033.
20. Praliaud H. Diffuse Reflectance Spectra of Molybdenum Ions Supported by Magnesia, γ-Alumina or Silica // J. Less-Common Metals. 1977. V. 54. N 2. P. 387-399.
21. Воробьев В.Н., Мелкумян Ф.Ш., Разиков К.Х. Влияние способа приготовления на структуру поверхностных центров с ионами хрома на окиси алюминия // Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2484-2490.
22. Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Schoonheydt R.A. A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopic Study of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 18. P. 4756-4763.
23. Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение координации поверхностных ионов хрома в алюмохромовых катализаторах и ее изменений при адсорбции различных молекул // Комплексообразование в катализе (Проблемы кинетики и катализа. Т. 13). – М.: Наука. 1968. С. 217-235.
24. Poole C.P., MacIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
25. Rubinstein A.M., Pribytkova N.A., Afanas'ev V.A., Slinkin A.A. Structure and Texture of Chromia-Alumina-Potassium Oxide Catalysts and Their Activity and Selectivity in Decomposing Isopropyl Alcohol // Actes 2-me Congr. Int. Catal. Paris. 1960. – Paris: Technip. 1961. Т. 2. P. 1981-2003.
26. Михайлин В.В., Свиридова Р.К., Милешкин Б.Н., Воронкова В.И. Исследование оптических спектров вольфраматов различных структур, содержащих ионы хрома // Спектроскопия кристаллов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1975. С. 346-353.
27. Грум-Гржимайло С.В., Илюхин В.В., Свиридов Д.Т. Широкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих ионы Cr³⁺ // Спектроскопия кристаллов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1966. С. 189-194.
28. Petrov I.Y., Tryasunov B.G. Catalytic Dehydrogenation of Isopentenes to Isoprene over γ-Alumina-Supported Cr₂O₃-MoO₃-Based Catalysts // Pol. J. Environ. Stud. 2005. V.14. Supplement IV. P.25-29.

Авторы статьи

Петров
Иван Яковлевич,
канд. хим.наук, научный сотрудник
лабор. катализа в углехимии Института
углехимии и химического материала-
ловедения СО РАН.
; e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов
Борис Григорьевич,
докт.хим.наук, профессор,
зав. каф.химической технологии
твердого топлива и экологии
КузГТУ.
Тел.: 8-903-047-00

УДК 547.892.07

Л.П. Абрамова, О.Г. Альтшулер, Н.В. Малышенко, Е.В. Остапова,
Л.А. Сапожникова, Г.Ю. Шкуренко, Г.Н. Альтшулер

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКИСЛЕНИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ТВЕРДОФАЗНЫХ НАНОРЕАКТОРАХ

Лекарственными препаратами для профилактики и лечения туберкулёза являются производные пиридинкарбоновых кислот [1]. Сырьевой базой их получения служат индивидуальные компоненты перегонки каменноугольной смолы: β-пиколин, γ-пиколин, хинолин, изохинолин, 2,6-лутидин. Известны многочисленные способы получения пиридинкарбоновых кислот окислением

метилпиколинов и хинолинов с помощью O₂, HNO₃, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ [2-6]. В качестве катализаторов в основном используются V₂O₅ или TiO₂. Процессы протекают с невысокими скоростями при температуре 250-270°C, с образованием побочных продуктов. Использование традиционных жидкофазных и газофазных технологий не позволяет реализовать необходимые масштабы произ-

водства лекарственных средств на основе производных пиридинкарбоновых кислот.

Целью данной работы является разработка научных основ нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот для создания новых эффективных технологий получения противотуберкулезных препаратов из индивидуальных компонентов каменноугольной смолы. Работа базируется на результатах фундаментальных исследований, в которых показано [7], что в нанореакторах многократно ускоряются процессы теплопередачи и доставки реагирующих молекул друг к другу. Это приводит к резкому повышению скорости и селективности химических превращений, способствует возможности создания высокопроизводительных и безотходных технологий.

Предложен [8] синтез пиридинкарбоновых кислот из алкилпиридинов каталитическим окислением с использованием твердофазного нанореактора по схеме, приведённой на рисунке.

В данной работе изучены различные варианты нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот. В качестве нанореакторов рассмотрены катиониты: КУ-23, полисульфокаликсарен (ПСК), полимерный фосфат циркония (ПФЦ); аниониты: АВ-17, полимерный диоксид циркония (ПДЦ). Получены экспериментальные значения динамической ионообменной емкости этих ионообменников по исходным веществам и продуктам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полисульфокаликсарен получали сульфированием сетчатого полимера на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена [9].

Полимерный фосфат циркония в виде гранул получали следующим образом: к 1 мл 0,5 М раствора $ZrO(NO_3)_2$ добавляли 2 мл 10 % раствора лимонной кислоты и 1 мл 0,75 М раствора фосфорной кислоты. Раствор перемешивали и по каплям добавляли в минеральное масло. Получившиеся гранулы на дне стакана выдерживали в масле в течение 1 часа. Затем отделяли их от масла и высушивали на фильтровальной бумаге 48-60 ч. Отмывали от масла четыреххлористым углеродом и высушивали 1ч при 120°C и 2 часа при 200°C.

Для получения полимерного диоксида циркония 7 мл 1М раствора $ZrO(NO_3)_2$ пропускали через ионообменную колонку с 10 мл анионита АВ-17-8 в СI-форме. Полученный раствор хлорида циркония по каплям добавляли в 8-10% раствор аммиака. Через час образовавшийся осадок гидроксида циркония отделяли от избытка раствора аммиака и промывали дважды дистиллированной водой, высушивали на воздухе 20-24 часа и 2 часа при 120°C. При прокаливании из гидроксида циркония образуется полимерный диоксид циркония.

Нанокмозиты, содержащие палладий, на матрицах полисульфокаликсарена, КУ-23 и полимерного фосфата циркония, получали методом ионного обмена с последующим гидрированием [10]. Содержание Pd^0 – 1,5%, размер частиц составлял 25 ± 5 нм.

Гибридные нанокмозиты, содержащие палладий и серебро, на матрицах полисульфокаликсарена, КУ-23, полимерного фосфата циркония, получали следующим образом: через слой полимера, содержащий металлический палладий, в верти-

ПИРИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

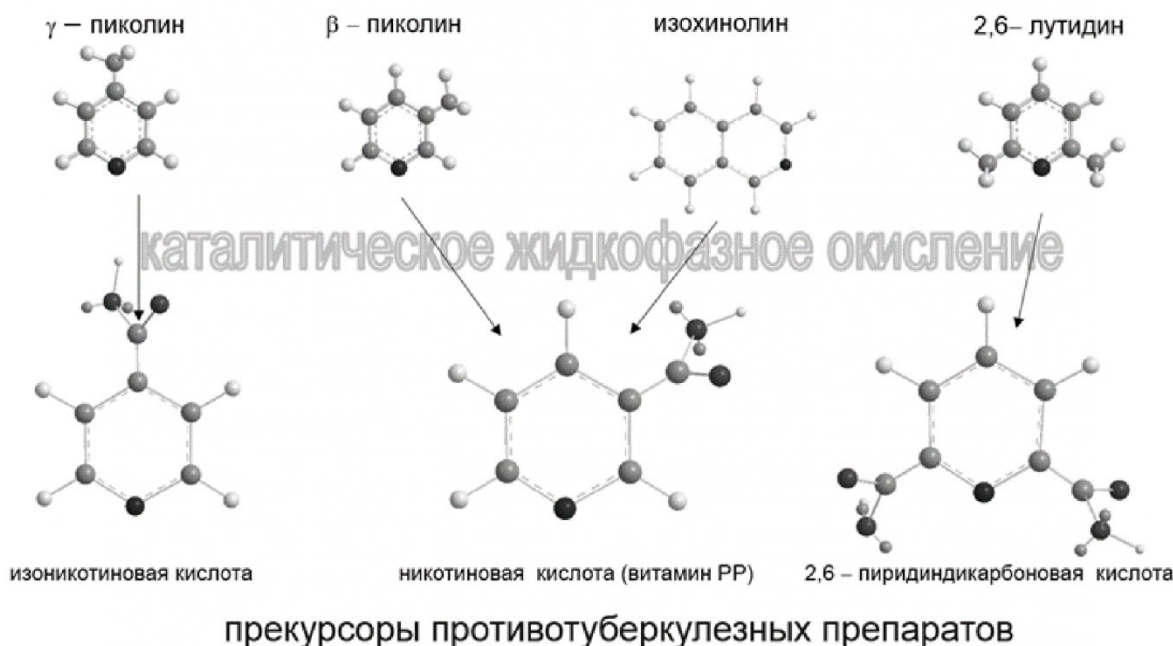


Рис. Схема нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот

Таблица 1. Полимерные матрицы для нанореакторов

Полимер	Элементарное звено	Ионогенная группа	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Устойчивость к окислению
Катионит				
КУ-23		$-\text{SO}_3\text{H}^+$	4,5	устойчив в 10% H_2O_2
ПСК		$-\text{SO}_3\text{H}^+$	2,4	нет
ПФЦ		$-\text{PO}_3^{-2}(\text{H}^+)_2$	1,1	да
Анионит				
АВ-17		$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	4,8	устойчив в 10% H_2O_2
ПДЦ		$\text{HO}^+=\text{Zr}=\text{O}$	1,1	да

кальной колонке пропускали многокомпонентный водный раствор нитрата серебра и нитрат натрия, до совпадения концентраций катионов серебра в исходном растворе и фильтрате. После восстановления катионов серебра в полимерной фазе водородом при 363 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па гибридный нанокомпозит содержал 1,5% Pd и 1-5% Ag, размер частиц серебра составлял 50 ± 5 нм.

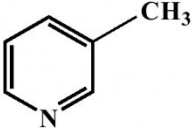
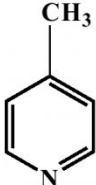
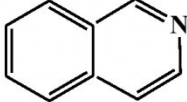
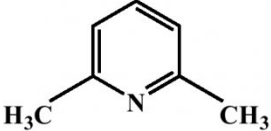
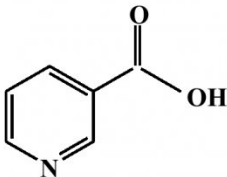
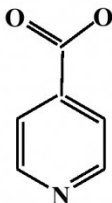
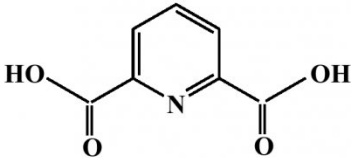
Полимерный диоксид циркония, анионит АВ-17, содержащий палладий, получали пропусканием раствора HCl и PdCl₂ через слой ионита до

совпадения концентрации палладия в исходном растворе и фильтрате. Затем проводили гидрирование при 298-313 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па. Содержание Pd⁰ – 1,5%, размер частиц – 25 ± 5 нм.

Полимерный диоксид циркония, анионит АВ-17, содержащий платину, получали пропусканием через слой ионита раствора HCl и H₂PtCl₆. Гидрирование проводили при 298-313 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па. Содержание Pt 1-5%.

Для определения полных обменных емкостей полисульфокаликсарена, КУ-23, полимерного

Таблица 2. Исходные вещества и продукты окисления

Исходные вещества и продукты окисления	рK _a [11, 12]	Ионообменная ёмкость матрицы по веществу	
		полимерная матрица	ёмкость, мг-экв/г
Компоненты каменноугольной смолы			
β-пиколин 	5,68	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	4,5 2,4 0,56 0 0
γ-пиколин 	6,02	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	4,5 2,4 0,76 0 0
Изохинолин 	4,56	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	4,5 2,4 0,53 0 0
2,6 – лутидин 	≈6	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	4,5 2,4 0,53 0 0
Пиридинкарбоновые кислоты			
никотиновая кислота 	2,07 4,81	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	2,0 2,4 0,18 4,8 0,44
изоникотиновая кислота 	1,70 4,89	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	2,0 1,5 0,2 4,8 0,43
2,6-пиридиндикарбоновая кислота 	2,21	КУ-23 ПСК ПФЦ АВ-17 ПДЦ	2,0 1,5 0,2 4,8 0,43

фосфата циркония через слой катионита в Н-форме пропускали 0,1 М раствор NaOH до сов-

падения концентраций ионов в растворе на входе и выходе из колонки. Затем проводили десорбцию

Таблица 3. Окислители

Окислитель	Реакция	E ⁰ , В [13]	Ионообменная ёмкость матрицы по окислителю	
			Полимерная матрица	Ёмкость, мг-экв/г
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,77	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 4,0 1,1
Ce(SO ₄) ₂	Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺	1,61	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	4,5 2,4 1,1 0 0
HNO ₃	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e ⁻ → NO ₂ + H ₂ O NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → NO + 2H ₂ O 2NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → N ₂ O ₂ + 2H ₂ O NO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ → NO + 4OH ⁻	0,80 0,94 0,80 -0,14	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 4,7 1,1
KMnO ₄	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ + 4OH ⁻ MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	0,60 1,69 1,51	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 4,0 1,1
O ₃	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O O ₃ + H ₂ O + 2e ⁻ → O ₂ + 2OH ⁻	2,07 1,24	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 0 0
HClO KClO	2HClO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ₂ + H ₂ O HClO + H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O 2ClO ⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ₂ + 4OH ⁻ ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2OH ⁻	1,63 1,50 0,40 0,88	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 4,0 1,1
KClO ₄	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → ClO ₃ ⁻ + H ₂ O ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻ 2ClO ₄ ⁻ + 16H ⁺ + 14e ⁻ → Cl ₂ + 8H ₂ O ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → Cl ⁻ + 4H ₂ O ClO ₄ ⁻ + 4H ₂ O + 8e ⁻ → Cl ⁻ + 8OH ⁻	1,19 0,36 1,39 1,38 0,56	КУ-23 ПКС ПФЦ АВ-17 ПДЦ	0 0 0 4,0 1,1

катионов натрия 0,1 М раствором HCl. Данные по сорбции и десорбции совпадали.

Для определения полных обменных ёмкостей АВ-17, полимерного диоксида циркония через слой анионита в OH-форме пропускали 0,1 М раствор HCl до совпадения концентраций Cl⁻ на входе и выходе из колонки. Десорбцию анионов хлора проводили 0,1 М раствором NaOH. Данные по сорбции и десорбции совпадали.

Для определения ёмкости полимеров по исходным веществам и продуктам окисления 0,01 М водные растворы β-пиколина, γ-пиколина, изохинолина, 2,6-лутидина, никотиновой кислоты, изоникотиновой кислоты пропускали через слой катионита в H-форме. Концентрацию компонента в бинарном растворе определяли спектрофотометрически при следующих длинах волн: 254 нм (γ-

пиколин), 263 нм (β-пиколин), 268 нм (изохинолин), 270 нм (2,6-лутидин), 262,7 нм (никотиновая и изоникотиновая кислоты).

На основе экспериментальных данных в рамках программы Microsoft Office Access создана электронная база получения физиологически активных соединений из индивидуальных компонентов каменноугольной смолы в твердофазных нанореакторах.

Основные характеристики полимерных матриц, индивидуальных компонентов каменноугольной смолы, окислителей для нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1 содержит характеристики полимеров: структуру элементарного звена, полные ионообменные ёмкости по соляной кислоте для ка-

тионитов и гидроксиду натрия для анионитов, устойчивость в среде окислителя. В таблице 2 приведены структурные формулы, константы ионизации алкилпиридинов и продуктов синтеза, сорбционные емкости полимерных матриц по реагентам. Таблица 3 содержит данные об окислителях: стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, сорбционные емкости полимеров по окислителям.

При выборе реагентов для проведения нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот из индивидуальных компонентов каменноугольной смолы: β-пиколина, γ-пиколина, хинолина, изохи-

нолина, 2,6-лутидина - необходимо учитывать устойчивость полимерной матрицы в среде окислителя, емкость полимера по отношению к исходным веществам или продуктам реакции, каталитическую активность наночастиц металлов в полимерных композитах, редокс-потенциал окислителя. В качестве нанореактора целесообразно использовать неорганические полимерные матрицы, и качестве окислителя - перекись водорода, которая обладает высоким окислительным потенциалом в кислых средах, продукты ее восстановления не создают экологических проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2002. – Т.1. – 608 с.
2. Европатент EP № 0747359. 2000.
3. Патент US № 2733246. США. 1956.
4. Патент US № 2295870. США. 1942.
5. Патент US № 4419515. США. 1983.
6. Патент RU № 2371277. Россия. 2009.
7. *Jana Juan-Alcaniz, Enrique V. Ramos-Fernandez, Freek Kapteijn, Jorge Gascon* “MOFs as Nano-reactors” in the book “Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts” / Edited by Francesc X.Llabres i Xamena and Jorge Gascon. RSC Publishing, 2013. – P.310 – 344.
8. *Альтшулер, Г.Н.* Синтез пиридинкарбоновых кислот каталитическим окислением компонентов каменноугольной смолы на металлополимерных композитах // ХТТ, 2012. – №4. – С. 74-77.
9. *Г.Н. Альтшулер, Л.П. Абрамова, О.Г. Альтшулер.* Патент РФ на изобретение № 2291171. Б.И. 2007. С. 296.
10. Окислительно-восстановительные реакции в нанокompозитах на матрице сульфиро-ванного политетрафенилкаликс[4]резорцинарена. / Г.Н. Альтшулер [и др.] // Журн. физ. химии, 2011. – Т.85. – №4. – С.1-5.
11. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1964. – Т.3. – 1008 с.
12. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. – М.- Л.: Химия, 1964. – 180 с.
13. Handbook of electrochemical constants / Compiled by Roger Parson, A.R.C.S., Ph.D. – London: Butterworths scientific publications, 1959. – 113 p.

Авторы статьи:

Абрамова
Людмила Петровна,
ведущий инженер Института угле-
химии и химического материалове-
дения СО РАН,
тел. 8960 930 09 87.

Альтшулер
Ольга Генриховна,
к.х.н., научный сотрудник Института
углехимии и химического матери-
аловедения СО РАН,
e-mail: colo@list.ru

Малышенко
Наталья Васильевна,
к.х.н., научный сотрудник Института
углехимии и химического матери-
аловедения СО РАН,
e-mail: profkemsc@yandex.ru

Сапожникова
Лидия Александровна,
ведущий инженер сотрудник Инсти-
тута углехимии и химического мате-
риаловедения СО РАН,
тел. 89609146221

Шкуренко
Галина Юрьевна,
к.х.н., научный сотрудник Институ-
та углехимии и химического мате-
риаловедения СО РАН,
e-mail: g.shkurenko@mail.ru

Остапова
Елена Владимировна, д.х.н., профес-
сор каф. ХТТТ КузГТУ, ведущий
научный сотрудник Института угле-
химии и химического материалове-
дения СО РАН,
e-mail: ostapovaev@bk.ru

Альтшулер
Генрих Наумович,
д.х.н., профессор, зав. Лабораторией
Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН,
e-mail: altshulerh@gmail.com