

УДК 544.723.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛЕГКИХ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ С СЕТЧАТЫМ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Чернецкая А.В., студент гр. ХТ-141, IV курс;
Дубовская Е.Е., студент гр. ХТ-141, IV курс

Научный руководитель: Остапова Е.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник
Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН;
профессор Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Продукты коксования каменных углей служат единственным природным источником пиридиновых оснований, используемых в промышленных масштабах. Пиридиновые основания входят в состав сырого коксового газа, при переработке которого, пиридин и метилгомологи пиридина большей частью остаются в легких фракциях, тяжёлые пиридиновые основания практически полностью попадают в каменноугольную смолу. Сравнивая данные различных исследователей можно принять выход пиридиновых оснований равным 180 г на 1 т каменного угля.

Пиридиновые основания используются при производстве полимеров, красителей, ингибиторов коррозии, лекарственных веществ. Например, на окислении лёгких пиридиновых оснований (β -пиколина, γ -пиколина) базируется промышленный синтез пиридинкарбоновых кислот, служащих прекурсорами лекарственных препаратов [1]. В настоящее время создаются научные основы нанореакторных синтезов [2-4]. В качестве нанореакторов для процессов окисления предпочтение отдаётся химически, термически и механически устойчивым неорганическим сетчатым полимерам [3, 4].

В данной работе рассмотрена сорбция β -пиколина, γ -пиколина сетчатым полимером на основе фосфата циркония с целью определения возможности использования этого полимера в качестве нанореактора при получении никотиновой и изоникотиновой кислот окислением оснований реагентом Фентона (H_2O_2 в присутствии катионов железа).

Для получения полимера на основе фосфата циркония [5] в виде гранул 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, смесь перемешали и по каплям добавляли в минеральное масло. Получившиеся на дне стакана гранулы выдерживали в масле в течение 1 часа. Затем гранулы отделяли от масла и сушили на фильтровальной бумаге 50-60 часов, отмывали от масла четыреххлористым углеродом и сушили 1 час при 120°C и 2 часа при 200°C.

Рентгеновские дифрактограммы полимера говорят о его аморфной структуре. Присутствие в структуре полимера фрагментов фосфорной кислоты подтверждено ^{31}P -ЯМР-спектроскопией (химсдвиги относительно H_3PO_4 -

18 и -24 м.д.), фрагментов лимонной кислоты – ^{13}C -ЯМР-спектроскопией (рисунок).

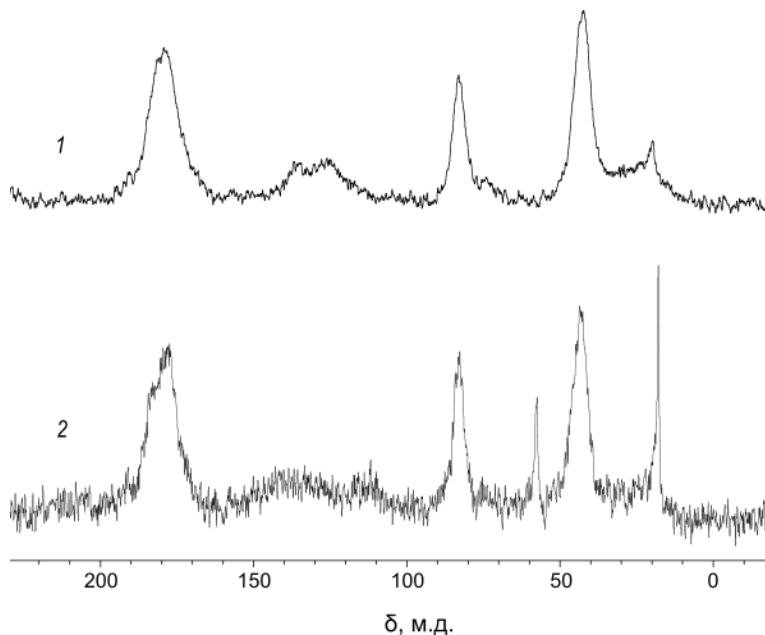


Рис. Спектры ^{13}C -ЯМР: 1- полимера в Н-форме;
2- полимера, заполненного β -пиколином.

Известно, что полимерный фосфат циркония обладает катионообменной способностью [5]. Для определения полной катионообменной емкости полученного полимера через слой его Н-формы пропускали 0.1 М раствор NaCl, фильтрат собирали в мерные колбы и методом кислотно-основного титрования определяли концентрацию протонов. Процесс заканчивали при достижении нейтральной среды в фильтрате. Затем проводили десорбцию катионов натрия 0.1 М раствором HCl до выравнивания концентраций протона в исходном растворе и фильтрате. Полная катионообменная ёмкость полимера по результатам сорбции и десорбции протонов совпала и составила 1.1 моль/кг.

Для определения емкости полимера по пиридиновым основаниям водные растворы β -пиколина, γ -пиколина (0.01 моль/дм³) пропускали через слой Н-формы полимера до совпадения концентраций оснований на входе и выходе из колонки. Концентрации пиридиновых оснований в фильтрате определяли спектрофотометрически в 1 М NH₄Cl при 263 нм. Иммобилизация пиколина в полимере иллюстрируется ^{13}C ЯМР – спектрами твердотельных образцов, полученных на спектрометре CPMAS 5 кГц Bruker Avance II+ 300WB (рабочие частоты 75.48 МГц (^{13}C)). При заполнении полимера β -пиколином в его ^{13}C -ЯМР спектре наблюдается сигнал в самых сильных полях (18 м.д.), обусловленный метильной группой пиколина [6]. Ёмкость полимера по β и γ -пиколинам составила 1.0 моль/кг.

Для введения катионов Fe²⁺ в полимер через слой Н-формы полимера пропускали 0.02-0.07 М раствор FeSO₄ в 0.002-0.05 М HCl до совпадения кон-

цетрации Fe^{2+} в исходном растворе и фильтрате. Концентрацию железа в растворе определяли титриметрически [7]. Ёмкость полимера по катионам железа (таблица) зависит от рН раствора и, изменяя соотношение концентраций соли железа и кислоты в растворе, можно варьировать содержание катионов железа (II) в полимере.

Таблица. Ёмкость полимера на основе фосфата циркония по катионам железа (II).

Состав раствора	pH раствора	Содержание ионов железа в полимере, моль экв./кг
0.03 M FeSO_4 , 0.015 M HCl	1.9	0.28
0.067 M FeSO_4 , 0.05 M HCl	1.3	0.4
0.02 M FeSO_4 , 0.001 M HCl	2.7	1.0

Высокая ёмкость полимера на основе фосфата циркония по отношению к исходным веществам и катионам железа (II) открывает перспективы использования его в качестве носителя катализатора при получении никотиновой и изоникотиновой кислот окислением β -николина, γ -николина перекисью водорода.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

Список литературы:

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: В 2-х т. М.: Новая волна, 2002. - 608 с.
2. Абрамова Л.П., Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В., Остапова Е.В., Сапожникова Л.А., Малышева В.Ю., Попова А.Н., Альтшулер Г.Н. Твердофазные нанореакторы для окисления алкилпиридинов // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 151-156.
3. Альтшулер Г.Н., Абрамова Л.П., Малышенко Н.В., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В. Ионообменная селективность сетчатого каликсаренсодержащего полимера, полученного темплатным синтезом на матрицах Na^+ , K^+ и Ba^{2+} // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. № 8. С. 1919-1922.
4. Абрамова, Л.П., Альтшулер, О.Г., Малышенко, Н.В., Остапова, Е.В., Сапожникова, Л.А., Шкуренко, Г.Ю., Альтшулер, Г.Н. Получение физиологически активных соединений окислением индивидуальных компонентов каменноугольной смолы в твёрдофазных нанореакторах // Вестник КузГТУ. - 2014. - Т.4. - С. 77-82.
- 5 Амфлэт Ч., Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. – 188 с.
6. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.// Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. – 592 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений М.: Химия, 1965. – 976 с.