

Теоретические основы химической технологии
Theoretical bases of chemical technology

УДК 544.726

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионитом КУ-2-8

Г.Н. Альтшулер^{1,✉}, В.Н. Некрасов¹, С.Ю. Лырщиков¹, О.Г. Альтшулер^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, 650000 Россия

² Кемеровский государственный университет, Кемерово, 650000 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: altshulerh@gmail.com

Аннотация

Цели. Изучить равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водным раствором, содержащим пиколиновую кислоту и Cu(II); показать возможность иммобилизации катионов пиколиновой кислоты и Cu²⁺ в сульфокатионите КУ-2-8. Выполнить предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8 по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов в воде.

Методы. Концентрации индивидуальных компонентов в многокомпонентных растворах рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation). Расчет равновесных ионных составов сульфокатионита КУ-2-8 выполнен по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов пиколиновой кислоты с катионами Cu²⁺ и H⁺. Экспериментальное исследование равновесного распределения компонентов между водными растворами пиколиновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом КУ-2-8 проведено динамическим методом при температуре 298 К. Для определения ионных форм компонентов, содержащихся в сульфокатионите, использованы инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Результаты. Показано, что в равновесном растворе содержатся протоны H⁺, катионы Cu²⁺, молекулы пиколиновой кислоты LH, катионы протонированной пиколиновой кислоты [H₂L]⁺, анионы депротонированной пиколиновой кислоты L⁻, комплексы Cu²⁺ с анионом депротонированной пиколиновой кислоты [CuL]⁺, комплексы Cu²⁺ с двумя анионами депротонированной пиколиновой кислоты [CuL₂]. При значениях pH от 0 до 0.5 в растворе концентрация катионов H⁺, Cu²⁺, [H₂L]⁺ существенно превышает концентрацию других компонентов, при pH больше 1 в растворе значительно увеличивается содержание катионов [CuL]⁺, нейтральных комплексов [CuL₂] и практически исчезают катионы [H₂L]⁺. Экспериментально установлено, что концентрация пиколиновой кислоты и меди в полимерной фазе во много раз превышает концентрацию этих компонентов в водном растворе. Коэффициенты распределения составляют примерно 24 и 210 для пиколиновой кислоты и Cu(II) соответственно. Получены расчетные зависимости концентрации катионов Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ в полимере от pH равновесного раствора, содержащего пиколиновую кислоту. Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в ионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов.

Выводы. Сульфокатионит КУ-2-8 предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Cu²⁺. По коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов [H₂L]⁺, [CuL]⁺ выполнен предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8.

Ключевые слова

сульфокатионит КУ-2-8, пиколиновая кислота, катионы меди, сорбция

Поступила: 12.12.2022

Доработана: 31.03.2023

Принята в печать: 22.01.2024

Для цитирования

Альтшулер Г.Н., Некрасов В.Н., Лыршиков С.Ю., Альтшулер О.Г. Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионом КУ-2-8. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):7–16. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>

RESEARCH ARTICLE

Sorption of picolinic acid by Cu(II)-containing sulfocationite KU-2-8

Heinrich N. Altshuler¹✉, Vladimir N. Nekrasov¹, Sergey Yu. Lyrshchikov¹, Olga H. Altshuler^{1,2}

¹ Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Kemerovo, 650000 Russia

² Kemerovo State University, Kemerovo, 650000 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: altshulerh@gmail.com

Abstract

Objectives. To study the equilibrium distribution of components between KU-2-8 sulfocationite and an aqueous solution containing picolinic acid and Cu(II); to show the possibility of immobilization of cations of picolinic acid and Cu²⁺ in sulfonic cation exchanger KU-2-8; to calculate the component compositions of the equilibrium solution, in order to obtain the required ionic composition of the KU-2-8 sulfonic cation exchanger according to the selectivity coefficients of binary ion exchange, and the constants of formation of such complexes in water.

Methods. The concentrations of the individual components in multicomponent solutions were calculated using the HySS 2009 program (Hyperquad Simulaton and Speciation). The calculation of the equilibrium ionic compositions of KU-2-8 sulfocationite was performed using the selectivity coefficients of binary ion exchanges and the formation constants of complexes of picolinic acid with Cu²⁺ and H⁺ cations. Experimental study of the equilibrium distribution of components between aqueous solutions of picolinic acid, copper nitrate, and KU-2-8 sulfocationite was carried out by means of the dynamic method at a temperature of 298 K. Fourier-transform infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy were used, in order to determine the ionic forms of the components contained in the sulfocationite.

Results. It was shown that the equilibrium solution contains H⁺ protons, Cu²⁺ cations, LH picolinic acid molecules, protonated picolinic acid cations [H₂L]⁺, deprotonated picolinic acid anions L⁻, Cu²⁺ complexes with the deprotonated picolinic acid anion [CuL]⁺, and Cu²⁺ complexes with two anions of deprotonated picolinic acid [CuL₂]. The concentration of H⁺, Cu²⁺, and [H₂L]⁺ cations in the solution significantly exceeds the concentration of other components at pH values from 0 to 0.5. The content of [CuL]⁺ cations and neutral complexes [CuL₂] increases significantly in the solution, while the [H₂L]⁺ cations disappear at pH greater than 1. It was experimentally established that the concentrations of picolinic acid and copper in the polymer phase are many times higher than the concentrations of these components in an aqueous solution. The partition coefficients are about 24 and 210 for picolinic acid and Cu(II), respectively. The calculated dependencies of the concentrations of Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ cations in the polymer vs pH of an equilibrium solution containing picolinic acid were obtained. The experimental data on the concentrations of all cations in the ion exchanger is in the intervals of the calculated compositions within the limits of measurement errors.

Conclusions. KU-2-8 sulfocationite is proposed as a container for obtaining drugs based on picolinic acid and Cu²⁺ cations. It was shown that the selectivity coefficients of binary ion exchanges and the formation constants of [H₂L]⁺, [CuL]⁺ complexes can be used to precalculate the ionic compositions of the equilibrium solution, in order to obtain the required compositions of the sulfocationite.

Keywords

KU-2-8 sulfocationite, picolinic acid, copper(II) cations, sorption

Submitted: 12.12.2022

Revised: 31.03.2023

Accepted: 22.01.2024

For citation

Altshuler H.N., Nekrasov V.N., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler O.H. Sorption of picolinic acid by Cu(II)-containing sulfocationite KU-2-8. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):7–16. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>

ВВЕДЕНИЕ

Пиридинкарбоновые кислоты — объект пристального внимания исследователей. Известно, что пиколиновая кислота (2-пиридинкарбоновая кислота) обладает антибактериальной активностью в отношении *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli* [1]. Производное пиколиновой кислоты — фузариновая кислота обладает антибактериальной, инсектицидной, бактерицидной активностью [2], амиды пиколиновой кислоты обладают противовоспалительной и анальгетической активностью [3]. Медь широко используется в медицине в качестве противовоспалительного, кровоостанавливающего, антибактериального и жаропонижающего средства [4, 5]. В фармакологии все большую актуальность приобретает идея Эрлиха о целесообразности направленной доставки лекарственных средств к очагу заболевания [6]. Применение наноконтейнеров [7] помогает реализовать желаемую фармакокинетику, открывает существенные возможности для консервации и хранения лекарственных форм, позволяет осуществить «векторную» доставку лекарственной субстанции к очагу заболевания. Актуальны исследования по созданию полимерных и биоккомпозитных матриц в качестве носителей целевых фармацевтических субстанций [8] и наноконтейнеров на матрицах сетчатых полимеров [9].

Для глубокого обессоливания воды, очистки витаминов, фармацевтических препаратов, в пищевой промышленности и медицине применяется сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом (промышленный катионит КУ-2-8 или Dowex 50) [10]. Известно, что он обладает комплементарностью к пиридинкарбоновым кислотам, наибольшей емкостью в ряду других сульфокатионитов [11]. Показано [11], что элементарное звено сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом является наноконтейнером для пиридинкарбоновой кислоты (рис. 1).

Ранее нами исследована сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот сульфокатионитом Dowex-50 в Ni(II)- и Cu(II)-форме и Ag-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4 [12, 13].

Цели данной работы:

- изучить равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водным раствором, содержащим пиколиновую кислоту и Cu(II); показать возможность иммобилизации катионов пиколиновой кислоты и Cu^{2+} в сульфокатионите КУ-2-8;

- выполнить предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8 по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов в воде.

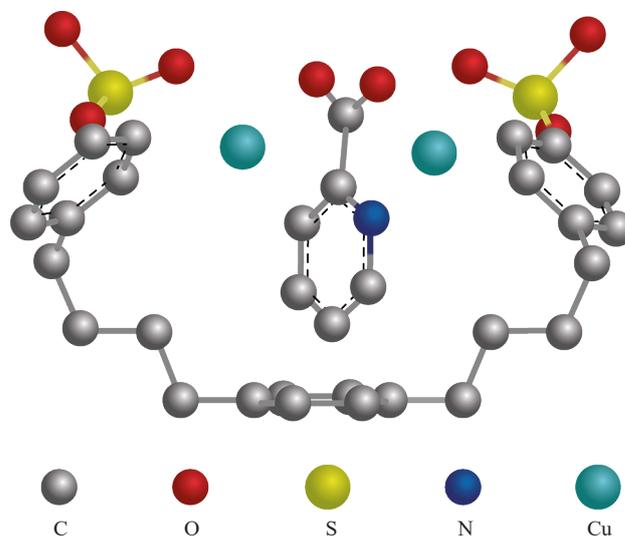


Рис. 1. Структура наноконтейнера (элементарного звена сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом), содержащего пиридинкарбоновую кислоту [11], минимизированная по внутренней энергии в рамках программы MOPAC 2016¹

Fig. 1. Structure of a nanocontainer (an elementary unit of sulfonated copolymer of styrene with divinylbenzene) containing pyridinecarboxylic acid [11], minimized in terms of internal energy using the MOPAC 2016 program¹

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сильнокислотный катионит КУ-2-8 (сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола) имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп SO_3H -группы. Полная ионообменная емкость составляет 5.0 мЭкв на 1 г Н-формы сухого полимера (2.0 моль на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита). Пиколиновая (2-пиридинкарбоновая) кислота (Киевский завод «РИАП», Украина) содержала не менее 98.0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Уральский завод химических реактивов, Россия), HNO_3 , NaNO_3 (Михайловский завод химических реактивов, Россия) квалификации х.ч.

Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиколиновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом КУ-2-8 изучали

¹ MOPAC (Molecular Orbital PACkage) – полуэмпирическая программа квантовой химии разработана Джеймсом Дж. П. Стюартом, Отделение вычислительной химии Стюарта, Колорадо-Спрингс, Колорадо, США, <http://openmopac.net/>. Дата обращения 12.12.2023 г. / MOPAC (Molecular Orbital PACkage) is the semi-empirical quantum chemistry program developed by James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Colorado, USA, <http://openmopac.net/>. Accessed December 12, 2023.

динамическим методом при температуре 298 К. Рабочий интервал рН равновесных растворов нами был выбран в интервале 2.0–2.5, исходя из содержания компонентов в растворе, их способности участвовать в реакции катионного обмена. Через ионообменную колонку, заполненную Cu^{2+} -формой полимера (5 мл набухшего ионита), пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов и рН исходного раствора и фильтрата). Эквивалентные концентрации пиколиновой кислоты и нитрата меди в растворах поддерживали вблизи 0.005 моль/л (при концентрации пиколиновой кислоты выше 0.01 моль/л в растворе образуется осадок комплексов, содержащих $\text{Cu}(\text{II})$ и пиколиновую кислоту). После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиколиновой кислоты и меди 0.1 М раствором NaNO_3 . Концентрацию пиколиновой кислоты в растворах измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и рН = 6.86.

Суммарную концентрацию меди в многокомпонентных растворах ($\sum C_{\text{Cu}}$) определяли методом комплексометрического титрования. Концентрации индивидуальных компонентов в растворах C_i рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation)². Концентрацию компонентов в полимере (\bar{C}_i) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита. Инфракрасные (ИК) спектры получены на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (СИМЕКС, Россия) в таблетках с KBr. Регистрацию спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на ЭПР-спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (Bruker EMX, Германия) при комнатной температуре 20°C. Расчет числа парамагнитных центров проводили методом сравнения со стандартным образцом (Mn^{2+} в MgO). Обработка спектров выполнялась в пакете программ WinEPR³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, концентрация пиколиновой кислоты и $\text{Cu}(\text{II})$ в полимерной фазе во много раз превышает концентрацию этих компонентов в водном растворе, коэффициенты распределения (\bar{C}_i / C_i) составляют примерно 24 и 210 для пиколиновой кислоты и $\text{Cu}(\text{II})$ соответственно.

Таблица 1. Равновесные составы сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов, содержащих $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиколиновую кислоту, при 298 К

Table 1. Equilibrium compositions of KU-2-8 sulfocationite and aqueous solutions containing $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and picolinic acid at 298 K

рН	Раствор Solution		Сульфокатионит Sulfocationite	
	$\sum C_{\text{Cu}}$	$\sum C_{\text{HL}}$	$\sum \bar{C}_{\text{Cu}}$	$\sum \bar{C}_{\text{HL}}$
моль/л / mol/L				
2.00	0.005	0.0053	1.04	0.144
2.13	0.005	0.0052	1.04	0.104
2.20	0.005	0.0053	1.06	0.144
2.28	0.005	0.0053	1.05	0.097
2.39	0.005	0.0054	1.05	0.145

Рассмотрим причины возникновения высоких коэффициентов распределения. В исследуемом растворе протекают следующие реакции:



Данные реакции характеризуются константами образования комплексов, представленными в табл. 2.

Таблица 2. Константы комплексообразования β^4

Table 2. Stability constants β^4

Вещество Substance	$\lg\beta$
HL (пиколиновая кислота) HL (picolinic acid)	5.184
$[\text{H}_2\text{L}]^+$	6.066
$[\text{CuL}]^+$	7.9
$[\text{CuL}_2]$	14.75

В равновесном растворе содержатся протоны H^+ , катионы Cu^{2+} , молекулы пиколиновой кислоты HL , катионы протонированной пиколиновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$, анионы депротонированной пиколиновой

² HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009.

³ Программное обеспечение для спектрометра Bruker EMX micro 6/1 (Bruker Corporation, США). / Software for the Bruker EMX micro 6/1 spectrometer (Bruker Corporation, USA).

⁴ IUPAC Stability Constants Database. <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>. Дата обращения 03.12.2019. / Accessed December 03, 2019.

кислоты L^- , комплексы Cu^{2+} с анионом депротонированной пиколиновой кислоты $[CuL]^+$, комплексы Cu^{2+} с двумя анионами депротонированной пиколиновой кислоты $[CuL_2]$. Равновесное соотношение компонентов в растворе, рассчитанное по программе HySS 2009, приведено на рис. 2. При значениях pH от 0 до 0.5 в растворе концентрация катионов H^+ , Cu^{2+} , $[H_2L]^+$ существенно превышает концентрацию других компонентов, причем концентрация H^+ более, чем на 2 порядка превышает концентрации Cu^{2+} , $[H_2L]^+$. При pH от 0.5 до 1.5 в растворе значительно увеличивается содержание катионов $[CuL]^+$, нейтральных комплексов $[CuL_2]$ и практически исчезают катионы $[H_2L]^+$. При pH > 1.8 концентрация H^+ существенно снижается, а концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ достигают величин ≈ 0.001 и ≈ 0.003 моль/л соответственно. В диапазоне pH от 1.8 до 2.5 расчетное соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ остается постоянным и равным 3.5. Очевидно, именно в этом диапазоне pH раствора целесообразно рассмотреть равновесный ионный состав катионита.

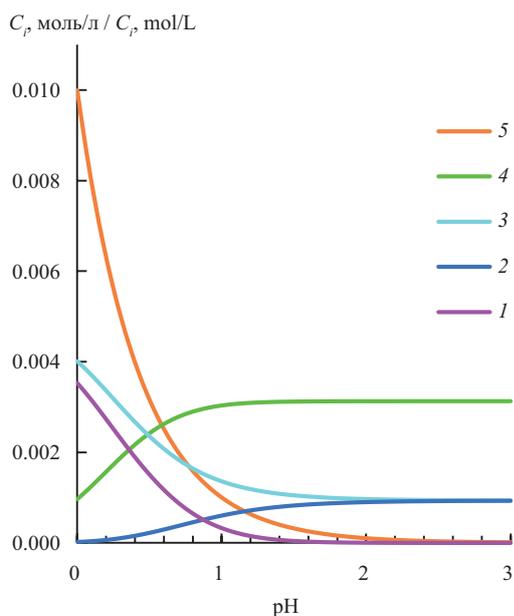


Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих 0.005 моль/л $Cu(NO_3)_2$ и 0.005 моль/л пиколиновой кислоты: (1) $C_{[H_2L]^+}$; (2) $C_{[CuL_2]}$; (3) $C_{Cu^{2+}}$; (4) $C_{[CuL]^+}$; (5) $C_{H^+} \cdot 10^{-2}$

Fig. 2. Dependencies of the concentration of individual components (C_i) on pH of aqueous solutions containing 0.005 mol/L $Cu(NO_3)_2$ and 0.005 mol/L picolinic acid: (1) $C_{[H_2L]^+}$; (2) $C_{[CuL_2]}$; (3) $C_{Cu^{2+}}$; (4) $C_{[CuL]^+}$; (5) $C_{H^+} \cdot 10^{-2}$

Для определения ионных форм компонентов, содержащихся в полимере, были выполнены ИК спектроскопия с преобразованием Фурье

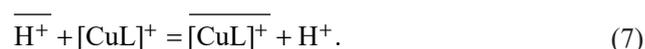
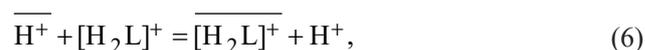
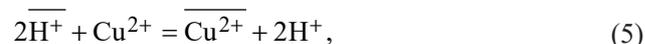
и ЭПР-спектроскопия. В ЭПР-спектре образца, содержащего медь и пиколиновую кислоту, наблюдается четкий сигнал ионов Cu^{2+} . Концентрация свободных радикалов — $1.65 \cdot 10^{17}$ спин/г, g-фактор — 2.1811 и ширина линии — 17.5 мТл.

В табл. 3 показаны волновые числа и отнесенные полосы поглощения в ИК Фурье-спектрах пиколиновой кислоты, ее соли $(C_6H_6NO_2)_2SO_4$, содержащей катионы $[H_2L]^+$, а также сульфокатионита КУ-2-8 в Cu^{2+} -форме и сульфокатионита в смешанной Cu^{2+} , $[CuL]^+$ -форме (приведенного в равновесие с раствором, содержащим Cu^{2+} и пиколиновую кислоту при pH 2.20, табл. 1). В спектре сульфокатионита КУ-2-8 в смешанной Cu^{2+} , $[CuL]^+$ -форме появляется полоса 1574 см^{-1} , которая соответствует колебаниям связи $C=C$ пиридинового кольца [14, 15] согласно теоретическим расчетам [15] методом V3PW91/6-311++G**, полоса 1377 см^{-1} — деформационным колебаниям $C-H$ связи [14] и полоса 1297 см^{-1} — симметричным валентным колебаниям CO [14].

Интенсивные полосы $1724, 1741 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $C=O$ связи в $COOH$ [16, 17], которые наблюдаются в спектрах пиколиновой кислоты и ее соли $(C_6H_6NO_2)_2SO_4$, отсутствуют в спектре ее комплекса с $Ni(II)$ и сульфокатионита КУ-2-8, содержащего Cu^{2+} и комплекс $[CuL]^+$.

Таким образом, анализ ЭПР и ИК-Фурье спектров подтверждает, что противоионный состав сульфокатионита КУ-2-8, приведенного в равновесие с раствором, содержащим Cu^{2+} и пиколиновую кислоту, представлен катионами Cu^{2+} и $[CuL]^+$. Катион Cu^{2+} в полимерной фазе сульфокатионита КУ-2-8, как и в водном растворе [18], взаимодействует с атомом азота пиколиновой кислоты, образуя катионы $[CuL]^+$.

В гетерогенной системе, содержащей сульфокатионит КУ-2-8, водный раствор пиколиновой кислоты, нитрат меди и протоны, протекают реакции ионного обмена:



Здесь и дальше черта означает принадлежность к полимерной фазе.

Рассмотрим возможность расчета состава фазы ионита. Исходя из содержания компонентов в растворе, их сорбционной способности, а также вышеизложенных реакций, предполагаем, что в ионном обмене на сульфокатионите участвуют четыре конкурирующих катиона: Cu^{2+} , $[H_2L]^+$, H^+ , $[CuL]^+$. Для расчета равновесного состава фазы

Таблица 3. Волновые числа полос поглощения в ИК Фурье-спектрах пиколиновой кислоты, ее сульфата (H₂L)₂SO₄, комплекса с Ni(II) и сульфокатионита КУ-2-8, содержащего Cu²⁺ и комплекс [CuL]⁺, см⁻¹**Table 3.** Wavenumbers of absorption bands in Fourier transform IR (FTIR) spectra of picolinic acid, its sulfate (H₂L)₂SO₄, complex with Ni(II), and KU-2-8 sulfocationite containing Cu²⁺ and complex [CuL]⁺, cm⁻¹

Пиколиновая кислота Picolinic acid			КУ-2-8 в противоионной форме KU-2-8 in counterionic form		Отнесение Assignments
HL	(H ₂ L) ₂ SO ₄	[Ni(II)L ₂ ·2H ₂ O] [14]	Cu ²⁺	Cu ²⁺ , [CuL] ⁺	
1724s	1741s	—	—	—	Валентные колебания связи C=O в COOH [16, 17] Stretching vibrations of the C=O bond in COOH [16, 17]
—	—	1568 ИК-Фурье 1575.36 Расчет 1573.44 1568 FTIR 1575.36 Calculation 1573.44	—	1574w	Колебания C=C связи пиридинового кольца [14, 15] Vibrations of the C=C bond of the pyridine ring [14, 15]
—	—	1374 ИК-Фурье 1409 Расчет 1374 FTIR 1409 Calculation	—	1377w	Деформационные колебания СН связи Deformation in plane of CH [14]
—	—	1299 ИК-Фурье 1291 Расчет 1299 FTIR 1291 Calculation	—	1297m	Симметричные валентные колебания СО [14] Symmetric CO stretching vibrations [14]
—	—	нет данных no data	499s	501s, 490s Дуплет 501s, 490s Doublet	Деформационные колебания СН и ССС связи [15] Deformation vibrations of C–H and CCC bonds [15]

Примечание: s — сильная полоса, w — слабая полоса, m — полоса средней интенсивности.

Note: s is a strong band, w is a weak band, m is a medium intensity band.

сульфокатионита мы воспользовались следующей системой уравнений (8):

$$\begin{cases} \frac{\bar{C}_{Cu^{2+}}}{(\bar{C}_{H^+})^2} = k_{Cu/H} \cdot \frac{C_{Cu^{2+}}}{(C_{H^+})^2} \\ \frac{\bar{C}_{[H_2L]^+}}{\bar{C}_{H^+}} = k_{H_2L/H} \cdot \frac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}} \\ \frac{\bar{C}_{[CuL]^+}}{\bar{C}_{H^+}} = k_{CuL/H} \cdot \frac{C_{[CuL]^+}}{C_{H^+}} \\ 2\bar{C}_{Cu^{2+}} + \bar{C}_{[H_2L]^+} + \bar{C}_{[CuL]^+} + \bar{C}_{H^+} = E, \end{cases} \quad (8)$$

где $k_{Cu/H}$, $k_{H_2L/H}$, $k_{CuL/H}$ — константы равновесия (коэффициенты селективности бинарных ионных обменов) процессов (5), (6) и (7) на сульфокатионите КУ-2-8 по данным [19, 20]; размерность

концентрации компонентов и емкости (E) в системе уравнений (8) — моль/л.

Путем решения данной системы уравнений были получены расчетные зависимости концентрации катионов Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ в полимере от pH равновесного раствора, содержащего пиколиновую кислоту, при постоянном значении $k_{H_2L/H}$, равном 3.2 (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что с увеличением pH раствора от 1.8 до 2.5 концентрация катионов Cu²⁺ в полимере незначительно увеличивается от 0.87 до 0.93 моль/л, концентрация катионов [CuL]⁺ остается постоянной, равной 0.1 моль/л, концентрация H⁺ уменьшается от 0.15 до 0.03 моль/л, концентрация катионов [H₂L]⁺ практически равна нулю в указанном диапазоне pH. Соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ в полимере, равное 0.11, остается неизменным. Соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ в полимере нельзя повысить ни увеличением концентрации пиколиновой кислоты

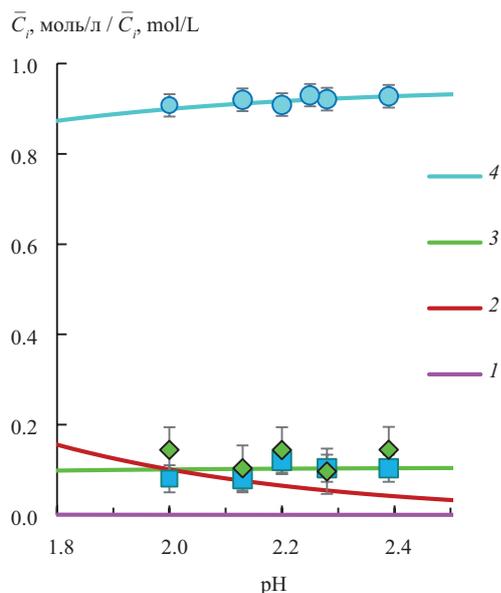


Рис. 3. Зависимости концентрации катионов в полимере от pH равновесного раствора: (1) $\overline{C}_{[H_2L]^+}$; (2) \overline{C}_{H^+} ; (3) $\overline{C}_{[CuL]^+}$; (4) $\overline{C}_{Cu^{2+}}$. Линии — расчет по системе уравнений (8), маркеры — эксперимент. Концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ в полимере (голубой круг и зеленый ромб) получены из данных материального баланса сорбционных процессов; концентрация катионов $[CuL]^+$ в полимере (синий квадрат) получена из экспериментальных данных по изменению концентрации Cu(II) в полимере с учетом материального баланса по реакции $Cu^{2+} + 2[CuL]^+ = 2[CuL]^+ + Cu^{2+}$

Fig. 3. Dependencies of cations concentration in the polymer on pH of the equilibrium solution: (1) $\overline{C}_{[H_2L]^+}$; (2) \overline{C}_{H^+} ; (3) $\overline{C}_{[CuL]^+}$; (4) $\overline{C}_{Cu^{2+}}$. The lines are the calculations according to the system of equations (8), while the markers are the experiment. The concentrations of Cu^{2+} and $[CuL]^+$ cations in the polymer (blue circle and green rhombus) were obtained from data on the material balance of sorption processes. The concentration of $[CuL]^+$ cations in the polymer (blue square) was obtained from experimental data on the change of the concentration of Cu(II) in the polymer, taking into account the material balance according to the reaction $Cu^{2+} + 2[CuL]^+ = 2[CuL]^+ + Cu^{2+}$

в растворе из-за низкой растворимости ее комплексов, ни уменьшением концентрации нитрата меди в растворе. Последнее приведет к уменьшению суммарной концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ в полимере за счет роста концентрации H^+ , так как концентрация катионов $[H_2L]^+$ практически равна нулю, а суммарная емкость катионита — величина постоянная. Этим объясняется выбор концентрации пиколиновой кислоты и нитрата меди в растворе (0.005 моль/л) при проведении эксперимента.

Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в катионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов пиколиновой кислоты и нитрата меди, действительно протекают равновесные реакции (1)–(7). Следовательно, по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов $[H_2L]^+$, $[CuL]^+$ можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита КУ-2-8. Вероятно, сульфокатионит КУ-2-8 может быть предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Cu^{2+} .

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

Acknowledgments

This work was performed as part of the State Task for the Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science, project no. 121031500194-5.

Вклад авторов

Г.Н. Альтшулер – разработка концепции и руководство научной работой, написание текста статьи.

В.Н. Некрасов – проведение эксперимента по определению состава фаз, написание текста статьи.

С.Ю. Лыршиков – ИК-Фурье спектроскопическое изучение полимерной фазы.

О.Г. Альтшулер – расчет равновесных составов сульфокатионита и водных растворов, написание текста статьи.

Authors' contributions

H.N. Altshuler – development of the concept and management of scientific work, writing the text of the article.

V.N. Nekrasov – performing an experiment to determine the composition of phases, writing the text of the article.

S.Yu. Lyrshchikov – IR-Fourier spectroscopic study of the polymer phase.

O.G. Altshuler – calculation of equilibrium compositions of the sulfocationite and aqueous solutions, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narui K., Noguchi N., Saito A., Kakimi K., Motomura N., Kubo K., Takamoto S., Sasatsu M. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-tryptophan – L-kynurenine pathway. *Biol. Pharm. Bull.* 2009;32(1):41–44. <https://doi.org/10.1248/bpb.32.41>
2. Stipanovic R.D., Wheeler M.H., Puckhaber L.S., Liu J., Bell A.A., Williams H.J. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum*. *J. Agric. Food Chem.* 2011;59(10):5351–5356. <https://doi.org/10.1021/jf200628r>
3. Godin A.M., Ferreira W.C., Rocha L.T.S., Seniuk J.G.T., Paiva A.L.L., Merlo L.A., Nascimento E.B., Bastos L.F.S., Coelho M.M. Antinociceptive and anti-inflammatory activities of nicotinamide and isomers in different experimental models. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 2011;99(4):782–788. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2011.07.003>
4. Weder J.E., Dillon C.T., Hambley T.W., Kennedy B.J., Lay P.A., Biffin J.R., Regtop H.L., Davies N.M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coord. Chem. Rev.* 2002;232(1–2):95–126. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3)
5. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Biol. Int.* 2011;2011:594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
6. Himmelweit F. (Ed.) *The Collected Papers of Paul Ehrlich: in Four Volumes Including a Complete Bibliography*. London: Pergamon Press; 1960. P. 95.
7. Тараховский Ю.С. *Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ*. М.: URSS; 2017. 280 с. ISBN 978-5-382-01752-5
8. Лыкошин Д.Д., Зайцев В.В., Костромина М.А., Есипов Р.С. Остеопластические материалы нового поколения на основе биологических и синтетических матриц. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(1):36–54. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
9. Шкуренко Г.Ю., Лыршиков С.Ю., Горлов А.А., Альтшулер О.Г., Альтшулер Г.Н. Имобилизация бензокаина в полимерных наноконтейнерах. Моделирование фармакокинетики. *Хим.-фарм. журнал*. 2018;52(5):46–48. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-5-46-48>
10. *Иониты. Каталог*. Черкассы: НИИТЭХИМ; 1980. 33 с.
11. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malysenko N., Lyrshchikov S., Parshkov R. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers. *ADMET DMPK*. 2019;7(1):76–87. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
12. Альтшулер Г.Н., Мальшенко Н.В., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г. Сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты сульфокатионитом Dowex-50 в Ni(II)- и Cu(II)-форме. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021;(8):1421–1428.
13. Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г. Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот Ag-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4. *Журн. физ. химии*. 2022;96(7):1062–1067.
14. Tamer O., Avci D., Atalay Y. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Struct.* 2015;1098(15):12–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.035>
15. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. *J. Mol. Struct.* 2003;655(1): 89–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)

REFERENCES

1. Narui K., Noguchi N., Saito A., Kakimi K., Motomura N., Kubo K., Takamoto S., Sasatsu M. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-tryptophan – L-kynurenine pathway. *Biol. Pharm. Bull.* 2009;32(1):41–44. <https://doi.org/10.1248/bpb.32.41>
2. Stipanovic R.D., Wheeler M.H., Puckhaber L.S., Liu J., Bell A.A., Williams H.J. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum*. *J. Agric. Food Chem.* 2011;59(10):5351–5356. <https://doi.org/10.1021/jf200628r>
3. Godin A.M., Ferreira W.C., Rocha L.T.S., Seniuk J.G.T., Paiva A.L.L., Merlo L.A., Nascimento E.B., Bastos L.F.S., Coelho M.M. Antinociceptive and anti-inflammatory activities of nicotinamide and isomers in different experimental models. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 2011;99(4):782–788. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2011.07.003>
4. Weder J.E., Dillon C.T., Hambley T.W., Kennedy B.J., Lay P.A., Biffin J.R., Regtop H.L., Davies N.M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coord. Chem. Rev.* 2002;232(1–2):95–126. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3)
5. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Biol. Int.* 2011;2011:594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
6. Himmelweit F. (Ed.) *The Collected Papers of Paul Ehrlich: in Four Volumes Including a Complete Bibliography*. London: Pergamon Press; 1960. P. 95.
7. Tarakhovskii Yu.S. *Intellektual'nye lipidnye nanokonteynery v adresnoi dostavke lekarstvennykh veshchestv (Smart Lipid Nanocontainers for Targeted Drug Delivery)*. Moscow: URSS; 2011. 280 p. (in Russ.).
8. Lykoshin D.D., Zaitsev V.V., Kostromina M.A., Esipov R.S. New-generation osteoplastic materials based on biological and synthetic matrices. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):36–54 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
9. Shkurenko G.Yu., Lyrshchikov S.Yu., Gorlov A.A., Al'tshuler O.G., Al'tshuler G.N. Immobilization of benzocaine in polymeric nanocontainers, pharmacokinetic modeling. *Pharm. Chem. J.* 2018;52(5):464–466. <https://doi.org/10.1007/s11094-018-1840-3> [Original Russian Text: Shkurenko G.Yu., Lyrshchikov S.Yu., Gorlov A.A., Al'tshuler O.G., Al'tshuler G.N. Immobilization of benzocaine in polymeric nanocontainers, pharmacokinetic modeling. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2018;52(5): 46–48 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-5-46-48>]
10. *Ionity. Katalog (Ionites. Catalog)*. Cherkassy: NIITEKhIM; 1980. 33 p. (in Russ.).
11. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malysenko N., Lyrshchikov S., Parshkov R. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers. *ADMET DMPK*. 2019;7(1):76–87. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
12. Altshuler H.N., Malysenko N.V., Nekrasov V.N., Altshuler O.H. Sorption of pyridine-3-carboxylic acid by the Dowex-50 sulfonic cation-exchange resin in the Ni^{II} and Cu^{II} forms. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(8):1421–1428. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3235-y> [Original Russian Text: Altshuler H.N., Malysenko N.V., Nekrasov V.N., Altshuler O.H. Sorption of pyridine-3-carboxylic acid by the Dowex-50 sulfonic cation-exchange resin in the Ni^{II} and Cu^{II} forms. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2021;(8):1421–1428 (in Russ.).]

16. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналитическое применение*. М.: Мир; 1982. С. 301–308.
17. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир; 1965. С. 51–54.
18. Rajhi Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E. Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions–vitamin B3–glycine oligopeptides systems. *J. Solution Chem.* 2013;42(12): 2409–2442. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5>
19. Остапова Е.В., Лыршиков С.Ю., Альтшулер Г.Н. Константы равновесия сорбции пиридинкарбоновых кислот из водных растворов сульфокатионитами типа DOWEX 50. *Журн. прикл. химии*. 2022;95(8):1059–1067.
20. Bonner O.D., Smith L.L. The Effect of Temperature on Ion-exchange Equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957;61(12): 1614–1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>
13. Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N., Altshuler O.G. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by Ag-containing sulfocationite KU-2–4. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022;96(7): 1535–1540. <https://doi.org/10.1134/S0036024422070032>
[Original Russian Text: Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N., Altshuler O.G. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by Ag-containing sulfocationite KU-2–4. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2022;96(7):1062–1067 (in Russ.).]
14. Tamer O., Avci D., Atalay Y. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Struct.* 2015;1098(15):12–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.035>
15. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. *J. Mol. Struct.* 2003;655(1): 89–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)
16. Smith A. *Applied IR Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, Analytical problem-solving*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1982. P. 301–308 (in Russ.).
[Smith A. *Applied IR Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, Analytical problem-solving*. New York/Chichester/Brisbane/Toronto: John Wiley & Sons; 1979. 336 p.]
17. Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1965. P. 51–54 (in Russ.).
[Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy*. San Francisco: Holden-Day; 1962. 216 p.]
18. Rajhi Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E. Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions–vitamin B3–glycine oligopeptides systems. *J. Solution Chem.* 2013;42(12):2409–2442. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5>
19. Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler G.N. Equilibrium constants of pyridinecarboxylic acids sorption from aqueous solutions by DOWEX 50 cation exchangers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2022;95(8):1223–1231. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080195>
[Original Russian Text: Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler G.N. Equilibrium constants of pyridinecarboxylic acids sorption from aqueous solutions by DOWEX 50 cation exchangers. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2022;95(8):1059–1067 (in Russ.).]
20. Bonner O.D., Smith L.L. The Effect of Temperature on Ion-exchange Equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957;61(12): 1614–1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>

Об авторах

Альтшулер Генрих Наумович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: altshulerh@gmail.com. Scopus Author ID 7003773015, 7006601157, ResearcherID B-5132-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1733-7649>

Некрасов Владимир Николаевич, аспирант, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: graybadwolf@gmail.com. Scopus Author ID 57240889000, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1529>

Лыршиков Сергей Юрьевич, к.х.н., научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: serstud@mail.ru. Scopus Author ID 54879375200, ResearcherID B-2673-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7160>

Альтшулер Ольга Генриховна, д.х.н., научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: alt_og@bk.ru. Scopus Author ID 6507108263, ResearcherID B-5223-2014, <https://orcid.org/0000-0001-7035-673X>

About the authors

Heinrich N. Altshuler, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: altshulerh@gmail.com. Scopus Author ID 7003773015, 7006601157, ResearcherID B-5132-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1733-7649>

Vladimir N. Nekrasov, Postgraduate Student, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: graybadwolf@gmail.com. Scopus Author ID 57240889000, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1529>

Sergey Yu. Lyrshchikov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: serstud@mail.ru. Scopus Author ID 54879375200, ResearcherID B-2673-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7160>

Olga H. Altshuler, Dr. Sci. (Chem.), Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: alt_og@bk.ru. Scopus Author ID 6507108263, ResearcherID B-5223-2014, <https://orcid.org/0000-0001-7035-673X>