

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИНОЛИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ С ИОНИТАМИ В ФОРМЕ КАТИОНОВ МЕДИ

О. С. Забарина, Е. В. Остапова

INTERACTION OF COAL TAR QUINOLINE BASES WITH ION EXCHANGERS IN THE FORM OF COPPER CATIONS

O. S. Zabarina, E. V. Ostapova

Статья подготовлена по результатам, полученным при выполнении плановых НИР по проекту V.46.3.1. "Разработка физико-химических основ получения и исследование наноструктурированных углеродных материалов из каменноугольного сырья и альтернативных источников для создания элементной базы в электротехнике, низковольтной электронике, а также для применения в малотоннажной химии и медицине. Номер госрегистрации: 01201372706.

Рассмотрена сорбция хинолина, изохинолина и хинальдина из водных растворов медными формами полимерного фосфата циркония и сульфокислотного катионита полистирольного типа. Значения коэффициента распределения основания между фазами КУ-2-4 или полимерного фосфата циркония и водным раствором в 1,5 – 2 раз выше для изохинолина, чем для хинальдина и хинолина.

Sorption of quinoline, isoquinoline, and quinaldine by copper forms of polymeric zirconium phosphate and strong acid polystyrene-divinylbenzene cation-exchanger from aqueous solutions was investigated. Values of the coefficient of isoquinoline distribution between the phases of Dowex-50 or polymeric zirconium phosphate and aqueous solution is 1.5 – 2 times higher than the coefficient of distribution of quinolone and quinidine.

Ключевые слова: хинолин, изохинолин, хинальдин, катион меди, КУ-2-4, полимерный фосфат циркония, сорбция.

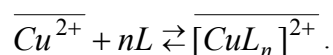
Keywords: quinoline, isoquinoline, quinaldine, copper cation, Dowex-50, polymeric zirconium phosphate, sorption.

Хинолиновые основания широко используются в промышленности для производства красителей, полимеров, ядохимикатов для сельского хозяйства, ряда фармацевтических средств. В последние годы потребности промышленности в индивидуальных хинолиновых основаниях, в том числе высокой степени чистоты имеет тенденцию к возрастанию.

Около 1,2 % от массы каменноугольной смолы составляют хинолиновые основания, из них 30 – 35 % занимает собственно хинолин, по 6 – 9 % приходится на долю изохинолин и хинальдин. Вследствие того, что температура кипения компонентов сырых хиналиновых оснований коксохимического производства различается незначительно, разделение их на чистые составляющие прямой ректификацией неосуществимо. На практике в промышленных масштабах для разделения фракции сырых хинолиновых оснований на более узкие фракции хинолина, изохинолина, хинальдина применяют способы, основанные на различиях в растворимости и температурах плавления их солей или аддуктов с фенолом, крезолом и ксинолом [2; 6]. Эти способы многоступенчатые и не позволяют получать продукт в достаточно чистом виде. Способ разделения фракции сырых хинолиновых оснований коксохимического производства на составляющие посредством сверхкритической препаративной хроматографии [4] требует сложного аппаратного оформления. Известны способы выделения чистого изохинолина из хинолин-изохинолиновой фракции, в которых используют реакцию образования комплексов с солями переходных металлов [1]. Методы комплексообразовательного осаждения позволяют получать продукты высокой степени чистоты, но связаны с трудоёмким процессом

переноски твёрдых комплексов и характеризуются низкими выходами [5].

В данной работе с целью последующей разработки лигандно-сорбционных способов выделения индивидуальных хинолиновых оснований из коксохимических фракций рассмотрена сорбция хинолиновых оснований из водных растворов ионитами в форме катионитов меди:



Здесь черта обозначает принадлежность компонента полимерной фазе, L – хинолиновое основание, n – число молекул основания. В качестве ионитов выбраны сульфокислотные катиониты полистирольного типа с 4 и 8 % дивинилбензола (КУ-2-4 и КУ-2-8) и полимерный фосфат циркония.

Экспериментальная часть

Растворы готовили из $CuCl_2 \cdot H_2O$ квалификации "чда"; изохинолина, хинолина и хинальдина квалификации "ч".

Концентрацию катионов Cu^{2+} в растворе определяли трилонометрическим титрованием с использованием в качестве индикатора 1 % раствор ПАНа в этаноле [7]. Концентрацию хинолиновых оснований в растворе определяли спектрофотометрически при $\lambda = 268$ нм (изохинолин), при $\lambda = 274$ нм (хинальдин) и при $\lambda = 277$ нм (хинолин). Измерения оптической плотности растворов хинолиновых оснований в 1 М NH_4Cl выполняли на спектрофотометре СФ-46.

Структура элементарных звеньев катионитов приведена на рисунке.

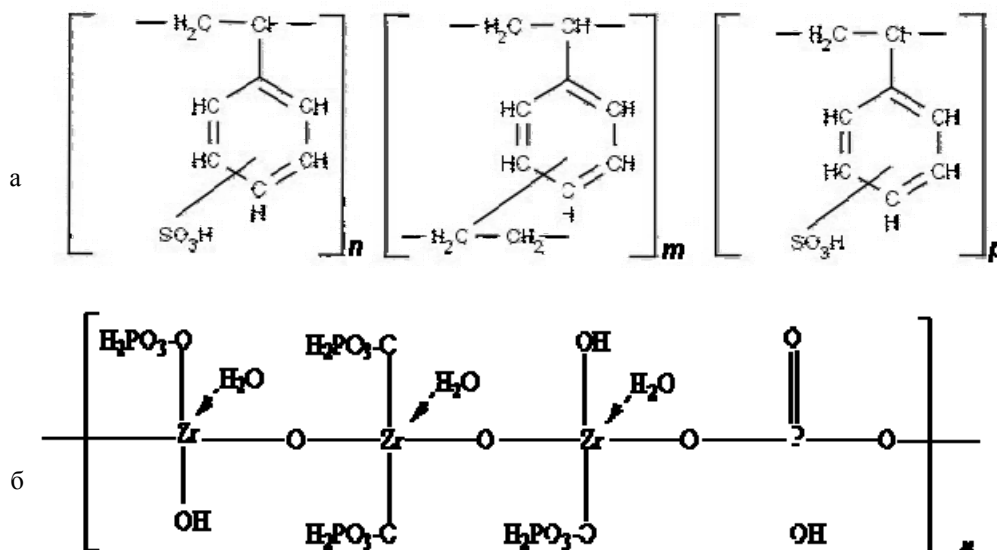


Рис. Элементарные звенья ионитов: а – сульфокислотные катиониты полистирольного типа КУ-2; б – полимерный фосфат циркония

Катиониты кондиционировали по общепринятой методике [3]. Су-форму катионита получали, фильтруя 0.05 М водный раствор CuCl_2 через слой Н-формы ионита до совпадения концентраций катионов меди на входе и выходе из колонки. Количества катионов меди, перешедших в катионит, рассчитывали по изменению их концентрации в фильтрате.

Изучение лигандной сорбции хинолиновых оснований из водных растворов проводили в динамических условиях. Через катионит с известным содержанием катионов меди пропускали водный раствор ос-

нования со скоростью 5 – 7 мл в час до установления равновесия, т. е. до совпадения концентраций основания в исходном растворе и трех последовательно отобранных пробах фильтра. Для определения количества основания, перешедшего в сорбент из водного раствора, фильтрат собирали в мерные колбы и определяли в нем концентрацию компонента.

Экспериментальные данные о равновесном распределении хинолиновых оснований в системе водный раствор-ионит приведены в таблице.

Таблица

Равновесное распределение хинолиновых оснований между фазами водного раствора и катионита

Основание	Концентрация основания в растворе, ммоль/дм ³	Содержание Cu^{2+} в катионите, ммоль	Содержание основания в катионите, ммоль	Среднее число молекул основания, связанных с Cu^{2+} , (n)	K
<i>КУ-2-4</i>					
Изохинолин	10	2,3	7,5	3,3	330
Хинолин	9,6	1,6	3,4	2,1	219
Хинальдин	8,7	3,3	5,9	1,8	207
<i>Полимерный фосфат циркония</i>					
Изохинолин	11	0,56	1,3	2,1	190
Хинолин	11	0,38	0,43	1,1	100
Хинальдин	10	0,50	0,67	1,3	134

Результаты и обсуждение

В ходе исследований было установлено, что количество хинолиновых оснований сорбированных из водных растворов медной формой КУ-2-8 не превышает ошибки определения, в то время как из достаточно разбавленных водных растворов в фазу КУ-2-4 на каждый катион меди переходит в среднем более трёх молекул изохиналина и около двух молекул хинолина или хинальдина (таблица). КУ-2-8 и КУ-2-4 относятся к сульфокислотным катионитам полистирольного типа и отличаются только содержанием дивинилбензола, обеспечивающего сшивку полисти-

рольных цепей в сетчатую структуру. При переходе от КУ-2-8 к КУ-2-4 количество сшивающего агента в матрице уменьшается в два раза и размеры пор набухшего в воде ионита КУ-2-4 становятся достаточными для образования в них комплексов хинолиновых оснований с Cu^{2+} .

Как видно из данных, приведённых в таблице, в состав комплексов с медью входит на одну молекулу основания больше в случае изохинолина, чем хинолина или хинальдина. По экспериментальным данным были вычислены коэффициенты распределения каждого основания между фазами катионита и раствора в

расчёте на катион меди (К). Коэффициент распределения равен отношению содержания основания в катионите к концентрации основания в равновесном растворе и содержанию катионов меди в катионите. Значения коэффициента распределения изохинолина между катионитом и раствором в расчёте на катион меди выше значений коэффициента распределения

хинальдина и хинолина в 1,5 – 2 раза для КУ-2-4 и полимерного фосфата циркония (таблица).

Заключение

Медные формы КУ-2-4 и полимерного фосфата циркония представляют интерес для разработки лигандно-сорбционных способов выделения изохинолина из его смесей с хинолином и хинальдином.

Литература

1. Авторское свидетельство СССР № 289089. Способ разделения хинолин-изохинолиновой фракции / Ю. И. Чумаков, М. С. Алябьева. Оpubл. в Б. И., 1971. № 1.
2. Литвиненко М. С., Носалевич И. М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Харьков: Металлургиздат, 1962. 428 с.
3. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1. 261 с.
4. Патент Рос. Федерации № 2387989. Способ разделения фракций хинолиновых оснований коксохимического производства на составляющие / С. А. Сошин, В. С. Еремеев. Оpubл. 02.09.2008.
5. Патент СССР № 1549951. Способ выделения хинолиновых оснований / Е. Г. Новиков. Оpubл. в Б. И., 1990. – № 10.
6. Петренко Д. С. Пиридиновые и хинолиновые основания. М.: Металлургия, 1973. 250 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

Информация об авторах:

Забарина Ольга Сергеевна – студентка Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ, zabikolga1@mail.ru.

Olga S. Zabarina – student at the Institute of Chemical and Petroleum Technologies, Kuzbass State Technical University (Научный руководитель – **Е. В. Остапова**).

Остапова Елена Владимировна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института углеродной химии и химического материаловедения СО РАН; профессор Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ, ostapovaev@bk.ru.

Elena V. Ostapova – Doctor of Chemistry, Leading Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS; Professor at the Institute of Chemical and Petroleum Technologies, Kuzbass State Technical University.

Статья поступила в редколлегию 11.08.2014 г.