

УДК 541.15 + 547.56

Ж.Б. РАХИМБЕРЛИНОВА, Г. МУСТАФИНА, З.Г. АККУЛОВА, И.Н. РЯБОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Исследованы реакции нуклеофильного замещения хлорированных углей и хлоргуминовых кислот с различными нуклеофилами. Реакции протекают по алифатически связанным атомам хлора и приводят к образованию функциональных производных углей мольного состава 1:1-2 (ХУ:Nу).

Одним из эффективных и доступных способов химической переработки углей различной степени метаморфизма является метод электрохимического хлорирования, позволяющий объединить процессы получения хлора и хлорирования углей. Этот метод разработан казахстанскими учеными [1] и его эффективность подтверждена на углях ряда месторождений Казахстана [2-3].

Уголь относится к природным полимерам сложного и переменного состава. Общеизвестно наличие в его составе ароматических, алифатических, алициклических фрагментов и ряда кислородсодержащих функциональных групп. В процессе электролиза все структурные единицы макромолекулы угля претерпевают ряд электрохимических и химических превращений. Наряду с хлорированием происходят окисительно-гидролитические и конденсационно-деструктивные реакции различных фрагментов угля [4]. Эти реакции определяют состав, полифункциональность и молекулярную массу хлорированных углей и хлоргуминовых кислот. Замещение атомов водорода на атомы хлора происходит как в ароматическом ядре, так и при насыщенных и ненасыщенных атомах углерода. Содержание хлора в продуктах хлорирования может достигать 30%. Хлорированные угли приобретают растворимость в полярных органических растворителях. Наличие подвижных атомов хлора в углях и значительная полярность связи С-СЛ обуславливает склонность их к реакциям нуклеофильного замещения. Продукты замещения могут представить интерес как бактерициды, гербициды, сорбенты, полимерные лаки, связующие, вулканизаторы для каучуков, пластификаторы и т.д.

Ранее нами осуществлено электрохимическое хлорирование длиннопламенных каменных углей Шубаркольского месторождения и изуче-

ны оптимальные условия получения хлорпроизводных углей и гуминовых кислот [4-6].

Продолжая исследования, в настоящей работе установлены предположительные составы и изучены некоторые реакции нуклеофильного замещения полученных хлорированных углей и хлоргуминовых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорированные угли (ХУ) получали из Шубаркольских окисленных углей (ОУ) электролизом суспензии угля в водном растворе хлористого натрия в электролизере диафрагменного типа с графитовым анодом и стальным катодом по методике [6]. Для удаления адсорбированного хлора применяли вакуумную термообработку (120-150°C, 3-5 час). Содержание хлора в ХУ – 23,5–24,0 %. Хлоргуминовую кислоту (ХГК) получали электрохимическим хлорированием гуминовых кислот (ГК) в более мягких условиях. Содержание хлора - 18,5%.

Исходные нуклеофили очищали перегонкой и их характеристики совпадали с литературными данными. Диэтилfosфит получали взаимодействием этилата натрия с треххлористым фосфором при охлаждении смеси до 0°C по методике [7] и очищали перегонкой при т. кип. 72-73°C/101 кПа; d_4^{20} 1,0742; n_d^{20} 1,4086.

Реакцию взаимодействия ХУ или ХГК с нуклеофилами проводили по методике: К 8-50%-ному раствору (или суспензии) хлорированного угля (хлоргуминовых кислот) в органической среде при комнатной температуре приливали небольшими порциями раствор нуклеофила, взятого в избытке по отношению к ХУ или ХГК (ХУ: Ну = 1:5-8, мольные части). Реакция сопровождается разогреванием смеси до 40-60°C и выделением хлористого водорода. Через час температуру опыта повышали до 70-90°C и выдерживали при

этой температуре 2-4 часа. Выпадающий по ходу реакции осадок продукта промывали от непрореагировавшего нуклеофила растворителем, затем холодной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Продукт сушили при 80°C вакуум-сушильном шкафу. Для реакции ХУ с диэтилфосфитом использовали катализатор хлористый алюминий.

Содержание хлора и серы в продуктах определяли методом сжигания образца в атмосфере кислорода с последующим титрованием по методике [8], фосфора – сжиганием навески угольного образца путем спекания со смесью оксида магния и углекислого натрия (смесь Эшка) в окислительной атмосфере при 815°C [9], азота – по методу Дюма.

Содержание карбоксильных и суммы фенольных и карбоксильных групп в образцах определяли кондуктометрическим титрованием по методике [10].

Основность образцов определяли кондуктометрическим методом, используя экспериментальную зависимость Оствальда, $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 10,6 \cdot n$ где – λ_{1024} и λ_{32} – эквивалентные электропроводности водных растворов натриевых солей образцов ($\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв}$) при разведениях 1024 и 32 л/г-экв.

Приведенную вязкость 1%-ных растворов образцов в 0,1 н растворе гидроксида натрия измеряли в вискозиметре Убеллоде с диаметром капилляра d 0,6 при 20°C.

Молекулярную массу хлорпроизводных определяли эбулиoscкопическим методом на эбулиометре ЭПП-76, используя в качестве растворителя ацетон.

Эквивалентную массу определяли для обеззоленных и высушенных образцов по данным содержания в них кислотных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены данные элементного и функционального анализов, основности «n», приведенной вязкости растворов, молекулярной массы и эквивалентных масс окисленных углей, гуминовых кислот и их хлорпроизводных. На их основе рассчитаны брутто-формулы элементарных звеньев макромолекул. Предположено, что в основе их строения лежит конденсированное ядро из трех бензольных (или гетероцикличес-

ких) колец и алифатическая часть, к которым присоединены функциональные группы COOH, OH и CL.

Полученные хлорпроизводные углей содержат неравноценные по реакционной способности атомы хлора в ароматическом ядре, а также в алкильных или ненасыщенных фрагментах макромолекул. В элементарном звене макромолекулы хлорированных углей – три атома хлора, два из которых связаны с алкильным или ненасыщенным фрагментом; у хлоргуминовых кислот – 2 атома хлора, один связан с ароматическим ядром, другой – с алифатическим фрагментом (таблица 1).

Из литературы известно [11, 12], что наиболее активны в реакциях нуклеофильного замещения атомы хлора при атоме углерода с sp^3 – гибридизацией. Нуклеофильное замещение атомов хлора при атоме углерода с sp^2 -гибридизацией протекает труднее, что связано с упрочнением связи C-CL вследствие сопряжения ароматического кольца с неподеленной электронной парой хлора. Кроме того, на ароматическом атоме углерода низок дефицит электронной плотности, который является обязательным условием для атаки нуклеофила.

Результаты исследования реакций нуклеофильного замещения хлорпроизводных углей с аминами (моно- (ЭоЛА) и диэтаноламины (ДЭоЛА), диэтиламин ДЭА, этилен- (ЭДА) и гексаметилендиамины ГДА) в среде органических растворителей приведены в таблице 2, с нуклеофилами (бензол, бутилат натрия БУН, диэтилфосфит ДЭФ, сульфит натрия СУН) – в таблице 3. О протекании реакции судили по содержанию хлора, азота, фосфора, серы (таблица 4) и суммы кислотных групп в продуктах замещения. Образование продуктов замещения подтверждено также количественным анализом выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода.

Процессы замещения атомов хлора в ХУ (или ХГК) на нуклеофил протекают при умеренных температурах и продолжительностях в органической среде в две стадии.

На первой стадии, в реакцию замещения вступают более активные алифатически связанные атомы хлора хлорпроизводных углей. Степень замещения хлора $\alpha_{\text{зам}} \text{C1}$ зависит от природы хлорпроизводного и нуклеофила, условий экс-

Таблица 1. Характеристика окисленных углей и хлорпроизводных

Образец	Cl ^r , %	C ^r , %	H ^r , %	ΣCOOH +OH ^r , мг-экв/г	ΣCOOH ^r , мг-экв/г	η _{пр} , 1%, мл/г	Экв. масса, н/в,	n	Мол.масса эбул и брутто-формула
ОУ		65,90 64,23	3,81 4,22	3,15 2,82	1,00		317 355	1	-
ХУ	23,85 24,87	53,50 50,41	2,60 2,33	6,42 6,80	2,15 2,27	5,5	151 147	3	[C ₁₉ H ₁₅ O ₇]n 1720
ГК	-	66,32 68,06	4,04 3,28	5,71 5,95	2,88 2,99	7,4	175 168	2	[C ₁₉ H ₁₀ O ₆ Cl ₃] ₄ 1690
ХГК	18,50 17,53	55,37 56,29	2,45 2,22	7,30 7,41	2,43 2,44	5,1	137 135	3	[C ₁₉ H ₁₁ O ₆] ₅ 1590
									[C ₁₉ H ₉ O ₆ Cl ₂] ₄

Примечание: числитель / знаменатель – найдено/ вычислено.

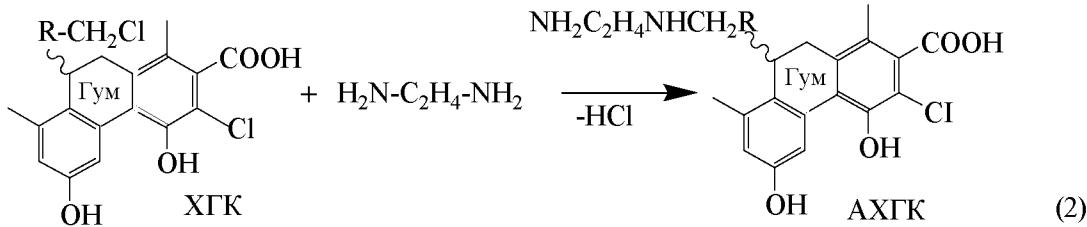
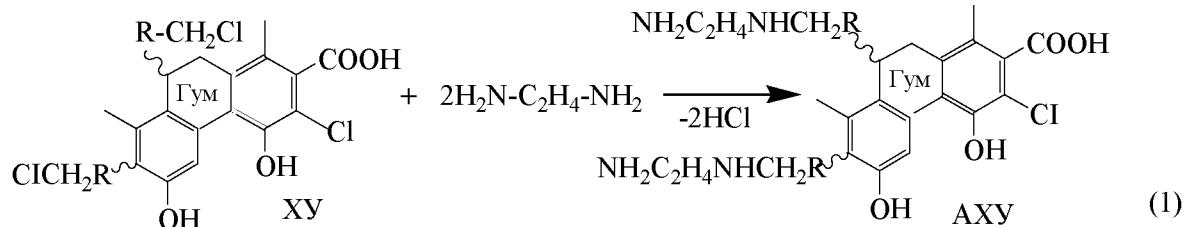
Таблица 2. Взаимодействие хлорированных углей с (ди)аминами (растворитель – метилэтилкетон, Cl^r_{XU} – 23,85%, ХУ:амин = 1:6, моль/моль, 80°C, 4 час)

Амин	Концентр. ХУ, %	Выход, %	[Амин] _{AХУ} , %	α _{зам Cl} , %	ХУ: Амин, моль/моль	[С L] _{AХУ} отвер., %	α _{зам Cl} отвер., %
Аммиак	6	68	8,46	64,3	1:1,9		
ЭолА	12	69	26,70	64,9	1:1,9	5,29	77,8
ДЭоЛА	12	63	47,62	66,0	1:2,0		
ДЭА	12	75	33,11	66,6	1:2,0	5,67	76,3
ЭДА	10	70	24,79	66,5	1:2,0	5,93	75,1
	50	68	22,27	56,0	1:1,7	3,03	87,2
	50 ²	65	21,60	55,0	1:1,6	5,12	78,5
ГДА	30 ³	80	35,20	44,9	1:1,3		

Примечание: ¹ – отверждение при 120-150°C, вакуум, 5-7 час; ² – ДМФА, ³ – диоксан

перимента и достигает на первой стадии 32-66%, что соответствует продуктам замещения состава 1:1-2, моль/моль (хлорпроизводное : нуклеофил).

Протекание реакции нуклеофильного замещения на первой стадии ХУ (1) и ХГК (2) с нуклеофилами (на примере этилендиамина) можно представить следующими реакциями (1, 2):



На второй стадии, при вакуумной термообработке процесс конденсации углубляется. В процессы замещения вступают менее реакционноспособные ароматически связанные атомы хлора и образуются разветвленные и сшитые полимерные продукты замещения состава 1-2:1,5-3, моль/моль (хлор-

Таблица 3. Взаимодействие хлорированных углей с нуклеофилами (С1 – 23,9%, 70-80°С, 5-7 часов)

Nu, АУ:Nu, моль/моль растворитель	[ХУ], %,	Выход, %	$\alpha_{\text{зам}}^{\text{С1}}$, % МОЛЬ/МОЛЬ	ХУ:Nu,
Бензол, 1:1	10, бензол	84	33,0	1:1,0
БУН, 1:5	30, бутанол	56	33,0	1:1,0
ДЭФ, 1:1	5, этанол	60	32,3	1:1,0
ДЭФ, 1:3	5, толуол	52	52,1	1:1,6
ДЭФ, 1:3	20, толуол	83	62,3	1:1,9
ДЭФ, 1:3	10, декан	90	65,7	1:2,0
СУН, 1:3	10, вода	68	-	1:0,5

Таблица 4. Элементный анализ продуктов замещения

Nu	Найдено, %			Вычислено, %			Брутто-формула звена для ХУ:Nu, моль/моль
	N ^r	Cl ^r	P ^r	N ^r	Cl ^r	P ^r	
Аммиак	6,90	8,53	-	6,97	8,84	-	[C ₁₉ H ₁₄ C1N ₂ O ₆], 1:2
ЭолА	6,13	8,35	-	5,72	7,25	-	[C ₂₃ H ₂₂ C1N ₂ O ₈], 1:2
ДЭоЛА	6,27	8,00	-	4,85	6,15	-	[C ₂₃ H ₂₂ C1N ₂ O ₈], 1:2
ДЭА	6,35	7,96	-	5,45	6,90	-	[C ₂₇ H ₃₀ C1N ₂ O ₆], 1:2
ЭДА	11,57	7,97	-	11,49	7,28	-	[C ₂₃ H ₂₄ C1N ₄ O ₆], 1:2
ГДА	8,50	13,17	-	5,38	13,65	-	[C ₃₁ H ₄₀ C1N ₄ O ₆], 1:1,3
Бензол	-	14,60	-	-	14,73	-	[C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ O ₆], 1:1
БУН	-	11,47	-	-	14,82	-	[C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ O ₇], 1:1
ДЭФ ¹	-	16,18	6,74	-	13,10	5,72	[C ₂₃ H ₂₀ Cl ₂ PO ₉], 1:1
ДЭФ ²	-	7,21	9,50	-	5,52	9,63	[C ₂₇ H ₃₀ Cl ₂ PO ₁₂], 1:2
СУН	-	5,20	3,00 ³	-	11,90	3,58 ³	[C ₃₈ H ₂₃ Cl ₃ SO ₁₈ Na], 2:1

Примечание: ¹ – растворитель этанол, ² – растворитель декан, ³ – для S^r

производное : нуклеофил) (таблица 2). Активация ароматически связанных атомов хлора обусловлена оттягиванием электронной плотности с кольца электроноакцепторными COOH-заместителями ароматического ядра хлорпроизводных, находящимися в о- (или π-положении) к реакционному атому хлора. Длительное нагревание растворов хлорпроизводных в органических растворителях (разбавителях) сопровождается образованием полимерных смол, растворы которых могут быть использованы для лаковых покрытий. При длительном хранении растворов продуктов замещения образуются резиноподобные массы.

Как видно из таблицы 2, (ди)амины вступают в реакцию с ХУ в молярном соотношении 1:1,3÷2,0 (ХУ:амин). Содержание хлора в продуктах реакции на первой стадии составляет 8-13% (таблица 4) и степень замещения – 45-66% в зависимости от природы амина и концентрации раствора ХУ. На второй стадии, после термообработки содержание хлора в продукте снижается до 3-6% (таблица 2), что соответствует степени замещения по хлору 75-87%.

Хлоргуминовые кислоты, имея в элементарном звене только одну хлоралкильную группу, в зависимости от условий эксперимента, вступают в реакцию с этилендиамином в растворе ДМФА в молярном соотношении 1:0,8-1,2, что соответствует степени замещения 42-51%.

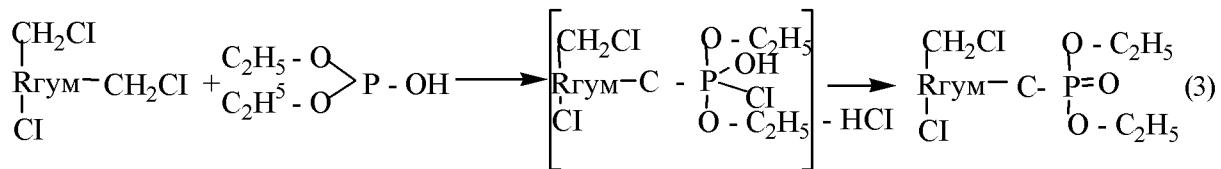
Аминохлорпроизводные углей растворимы в воде в виде хлоргидратов и в органических растворителях в виде основания. После вакуумной термообработки они теряют растворимость в органических растворителях, в воде и в щелочных растворах. Содержание суммы карбоксильных и фенольных групп колеблется в пределах 2,0-5,7 мг-экв/г в зависимости от природы (ди)амина и условий реакции. Полученные аминопроизводные проявляют полиамфолитные свойства и могут быть использованы для очистки сточных вод от тяжелых металлов и водорастворимых минеральных солей.

Реакция конденсации хлорированных углей с бензолом (реакция Фриделя-Крафтса) протекает в гетерогенных условиях в избытке бензола в присутствии конденсирующего агента хлористого алю-

миния (3 моля на моль ХУ), который способствует переносу хлора и поляризации реагента. Хлоралкильная группа ХУ из-за наличия у атома хлора неподеленной пары электронов образует с хлоридом алюминия донорно-акцепторный комплекс, при распаде которого образуется карбкатион $\sim\text{CH}_2\text{Cl}^+$, подверженный атаке нуклеофила. Из данных таблиц 3 и 4 следует, что в выбранных условиях реакция заканчивается на стадии образования продукта замещения состава 1:1, моль/моль (ХУ: бензол), то есть только один атом хлора из двух хлоралкильных групп замещается на фенильную группу. Это, вероятно, связано с протеканием конкурирующей реакции элиминирования HCl из второй хлоралкильной группы, что подтверждается анализом выделяющегося в процессе реакции 2 молей хлористого водорода из 1 моля ХУ вместо одного моля. Содержание фенильных групп составляет 18%.

Продукты замещения состава 1:1 с содержанием бутилоксигрупп 15% образуются также в реакции хлорированных углей с бутилатом натрия. Причиной тому элиминирование хлористого водорода из хлоралкильной группы.

Относительно легко хлорированные угли вступают во взаимодействие с эфирами фосфористой кислоты (реакция Арбузова), в которых они хорошо растворимы. Как видно из таблицы 3, состав фосфорсодержащего угля зависит от природы органической среды, изменяясь от 1:1 в этаноле до 1:1,6-1,9 в толуоле и до 1:2 в декане (ХУ:ДЭФ). В реакцию вступают алифатически связанные атомы хлора хлорированных углей. Предположено, что вначале образуется промежуточный продукт присоединения ДЭФ к ХУ, в котором эфиры фосфористой кислоты превращены в эфиры фосфоновой кислоты. Затем он распадается на фосфитхлорсодержащий уголь и HCl(3):



Завышенное содержание хлора в продуктах замещения, по-видимому, обусловлено гидрохлорированием имеющихся в угле ненасыщенных связей выделяющимся хлористым водородом.

Реакция нуклеофильного замещения хлора ХУ сульфитом натрия по реакции Штреккера протекала в присутствии гидроксида натрия (таблица 3) с образованием водорастворимого сульфированного угля с содержанием серы до 3% (содержание сульфита натрия – 11,5%) состава 1:0,5 моль/моль (ХУ:СУН). Невысокий процент замещения атомов хлора на сульфитную группу, обусловлен дезактивацией хлоралкильной группы в результате ее гидролиза или элиминирования из нее HCl под действием гидроксида натрия. Полученное производное угля содержит атомы хлора, сульфитные и гидроксильные группы.

Таким образом, исследованы реакции нуклеофильного замещения хлорированных углей и гуминовых кислот с различными нуклеофилами. Показано, что реакции замещения протекают по алифатически связанным атомам хлора и приводят к образованию функциональных производных углей мольного состава 1:1-2 (ХУ:Nu). Полученные производные углей перспективны как катионные и полиамфолитные сорбенты для очистки сточных вод, полимерные лаки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 А.С. 316469. СССР Способ электрохимического хлорирования углей /Габерман Б.Г., Дыдышико А.И.; Опубл. 1971. Бюл. № 30.
2. Габерман Б.Г., Дыдышико А.И., Омарова З.К. Электрохимическое хлорирование углей // Химия твердого топлива. 1972, № 6. С.105-108.
3. Габерман Б.Г., Дыдышико А.И. Хлорирование Майкубенского угля // Труды ХМИ АН КазССР. Алма-Ата, 1969. Т.8. С.15.
4. Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г. Некоторые особенности электрохимического хлорирования углегуминовых кислот // Изв. НАН РК, сер. хим., 2005. № 5. С. 40-44
5. Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Реакционная способность Шубаркольских углей в реакции хлорирования // Материалы Между. науч.-практ. конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидкых средах». Караганда: изд-во КарГУ, 2005. С.287-289.

6. *Мустафина Г.А., Рябова И.Н., Пардабеков М.К.*, Хлорирование окисленных углей и гуминовых кислот //Материалы Межд. науч.-практ. конф. «Этапы становления, современное состояние и фундаментальные проблемы развития образования и науки Казахстана». Караганда, 2003. С. 158-160.
7. *Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И.*. Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: МГУ, 1984. С.111.
8. *Мустафина Г.А., Ли Н.В., Рахимберлинова Ж.Б.* Определение хлора в углегуминовых веществах //Материалы Межд. науч. –практ. конф. «Состояние и перспективные направления развития углехимии». Караганда, 2004. С. 155-156.
9. *Авгушевич И.В., Броновец Т.М., Еремин И.В. и др.* Аналитическая химия и технический анализ угля. М.: Недра, 1987. 336с.
10. *Утегенова А.С., Аккулова З.Г.* Синтез и исследование привитых сополимеров углегуминовых кислот с виниловыми мономерами // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 5. С.491-495.
11. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
12. *Галстян Т.М.* Технология основного органического и нефтехимического синтеза. Рубежное: РФ ВНУ, 2003. 43 с.

Поступила 10.09.2007 г.