

Г. А. МУСТАФИНА, Ж. Б. РАХИМБЕРЛИНОВА, З. Г. АККУЛОВА, З. М. МУЛДАХМЕТОВ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ АМИНОХЛОРГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Гуминовые кислоты (ГК) по своей химической природе представляют собой природные полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, в структуру которых также входят функциональные группы различной природы. Специфика строения гуминовой кислоты обуславливает макролигандные свойства. Они образуют комплексы с ионами металлов и вступают в донорно-акцепторные взаимодействия с различными классами органических соединений. Данное обстоятельство позволяет рассматривать гуминовые кислоты как перспективный класс соединений для получения ионитов природного происхождения, которые могут быть использованы в целях очистки водных и почвенных сред без опасности их вторичного загрязнения.

Усиление сорбционных и комплексообразующих свойств ГК возможно при введении в их состав атомов азота, которые более склонны к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов, нежели атомы кислорода.

В настоящей статье осуществлен синтез аминопроизводных гуминовых кислот путем взаимодействия хлоргуминовых кислот с различными ди-, бифункциональными аминами. Реакции подобного типа широко используются в синтезе полифункциональных анионитов и полиамфолитов [1].

Экспериментальная часть. Для исследования были взяты хлоргуминовые кислоты, полученные электрохимическим хлорированием майкюбенских бурых углей (ХГК₁) и гуминовых кислот из шубаркольских окисленных углей (ХГК₂) по методике, разработанной в нашем институте [2, 3]. Некоторые характеристики хлоргуминовых кислот приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исходных хлоргуминовых кислот

| Продукт | W _a , % | A _a , % | ∑СООН+ОН, мг-экв/г | Содержание хлора Cl ^{daf} , % |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| ХГК ₁ | 4,3 | 2,0 | 3,46 | 25,53 |
| ХГК ₂ | 5,94 | 18,09 | 5,71 | 23,68 |

Синтез аминопроизводных хлоргуминовых кислот проводили при соотношении исходных реагентов ХГК:амин 1:1 (мас.), ХГК:растворитель 1:1-10 (мас.), температуре 80°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. В среде метилэтилкетона (МЭК) продукт реакции выпадал в виде твердого вещества. В ДМФА образуются растворимые соединения, которые выделяли из реакционной смеси удалением растворителя вакуумной отгонкой. Аминохлорпродукты отфильтровывали и сушили при 60°C в вакуум-сушильном шкафу.

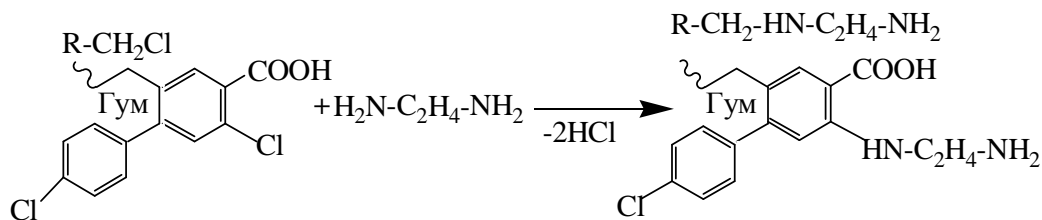
Термообработку продуктов реакции проводили в вакууме при 80–100°C. ИК-спектры синтезированных поликонденсатов были сняты на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием. Содержание хлора, азота и суммы кислых групп определяли по методике [4].

Сорбцию ионов меди определяли фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-56М.

Результаты и их обсуждение. Полифункциональный характер ГК и использование в синтезе (ди) аминов позволяют проводить синтез полифункциональных ионитов в две стадии. Сначала осуществляется конденсация хлоргуминовой кислоты с аминами в растворителе, а затем форконденсаты термоотверждаются в вакууме для сшивки продуктов реакции.

Нами ранее было установлено [2], что в хлорированном угле хлор химически связан как с ароматическим, так и с алифатическим углеродом. Исходя из того, что энергия связи R–Cl намного меньше Ar–Cl связи, амины взаимодействуют с хлором, связанным как с алифатическим звеном гуминовой кислоты, так и с ароматическим, если в орто- и/или пара-положениях к атому хлора находится карбоксильная группа. Параллельно возможно образование четвертичных аммониевых солей по карбоксильной группе (см. схему).

Для установления оптимальных условий синтеза полифункциональных ионитов были исследованы влияние природы и количества исходных компонентов, температуры и продолжительности процесса, а также режима отверждения на



состав ионообменных конденсатов. В качестве растворителей были использованы диметилформамид (ДМФА) и метилэтилкетон (МЭК).

Результаты исследований показывают, что процесс аминирования хлоргуминовых кислот мало зависит от природы амина (табл. 2). Наблю-

дается зависимость содержания остаточного хлора от концентрации исходного амина в реакционной смеси. Установлено, что во взаимодействии хлоргуминовых кислот с нуклеофилами участвует от 45 до 78 % связанного с гуминовой кислотой хлора.

Таблица 2. Взаимодействие ХГК₁ (содержание хлора 23,8 %) с аминами

| № опыта | Амин | Растворитель, состав раствора, об.ч | Содержание хлора в АГК, % | Количество хлора, вступившего в реакцию, % | N, % | ΣСООН+ОН, мг- экв/г |
|---------|------|-------------------------------------|---------------------------|--|------|---------------------|
| 1 | МЭА | МЭК, 1:7 | 8,35 | 64,9 | 3,3 | 3,71 |
| 2 | ДЭА | МЭК, 1:7 | 7,96 | 66,6 | 2,3 | 3,93 |
| 3 | ЭДА | МЭК, 1:1 | 10,48 | 56,0 | 2,3 | 2,10 |
| 4 | ЭДА | МЭК, 1:7 | 7,97 | 66,5 | 4,5 | 3,50 |
| 5 | ЭДА | ДМФА, 1:1 | 10,60 | 54,9 | 5,6 | 3,80 |
| 6* | ЭДА | МЭК, 1:7 | 7,12 | 70,1 | 3,8 | 2,94 |

* ХГК₂ содержание хлора 23,68%.

Максимально присоединенное количество амина наблюдается в соединении, полученном в ДМФА.

Образующиеся форконденсаты аминоклорпродуктов с целью сшивки по функциональным группам, а также для снижения растворимости подвергали отверждению в вакууме при температуре 80–120°C в течение 24 ч. О протекании реакции судили по содержанию хлора, азота и суммы кислых групп в аминоклорпроизводных

ГК. Данные проведенных экспериментов представлены в табл. 3.

После термообработки в составе поликонденсатов наблюдается уменьшение содержания хлора и азота, что подтверждает протекание поликонденсации по хлор-, аминогруппам.

Полученные поликонденсаты представляют собой частично растворимые в щелочах и нерастворимые в органических растворителях чернокоричневые порошки (табл. 3).

Таблица 3. Характеристика аминоклорпроизводных ГК после отверждения

| № опыта | ΣСООН+ОН, мг-экв/г | Cl, % | N, % | Амин, % | Растворимость | | | |
|---------|--------------------|---------|------|---------|---------------|------|------|------------------|
| | | | | | МЭК | ДМФА | NaOH | H ₂ O |
| 1 | 3,71 | 5,29 | 3,3 | 7,4 | н.р | м.р | м.р | м.р |
| 2 | 3,93 | Не опр. | 2,3 | 11,9 | н.р | н.р | м.р | н.р |
| 3 | 2,10 | 3,03 | 5,6 | 12,0 | н.р | р. | т.р | н.р |
| 4 | 3,50 | 5,93 | 4,2 | 9,1 | н.р | н.р | м.р | н.р |
| 5 | 2,02 | 5,12 | 4,5 | 4,5 | н.р | н.р | р | н.р |
| 6 | 2,94 | 5,31 | 3,8 | 8,2 | н.р | м.р | р | н.р |

Примечание. 1–5 – опыты для ХГК₁, 6 – опыт для ХГК₂; ΣСООН+ОН в ХГК = 5,71 мг-экв/г.

Структура и состав синтезированных соединений доказаны методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 780–550 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям С–Сl. Появляются полосы поглощения в области 1250–1400 см⁻¹,

которые относятся к деформационным колебаниям связи N–H, а в области 3200–3400 см⁻¹ – валентные колебания атомов H, присоединенных к атомам N.

Составы аминопроизводных, рассчитанные на основании данных элементного и функционального анализов, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Состав аминопроизводных ХГК₁ (содержание хлора 25,53%)

| № опыта | Амин | Растворитель, состав раствора, об.ч. | Состав исходной смеси, % | | | Состав amino-ГК, % | | |
|---------|------|--------------------------------------|--------------------------|------|------|--------------------|---------|------|
| | | | Амин | Хлор | ГК | Амин | Хлор | ГК |
| 1 | МЭА | МЭК, 1:7 | 13,2 | 20,7 | 66,1 | 7,4 | 5,3 | 87,3 |
| 2 | ДЭА | МЭК, 1:7 | 15,5 | 20,1 | 64,4 | 11,9 | He опр. | |
| 3 | ЭДА | МЭК, 1:1 | 13,0 | 20,7 | 66,3 | 4,9 | 3,0 | 92,1 |
| 4 | ЭДА | МЭК, 1:7 | 13,0 | 20,7 | 66,3 | 4,5 | 5,9 | 89,6 |
| 5 | ЭДА | ДМФА, 1:1 | 13,0 | 20,7 | 66,3 | 11,9 | 5,1 | 83,0 |
| 6* | ЭДА | МЭК, 1:7 | 13,0 | 20,7 | 66,3 | 8,2 | 5,3 | 86,5 |

* ХГК₂ содержание хлора 23,68%.

Нами была изучена сорбция меди синтезированным полифункциональным ионитом (ЭДА, продукт 5). Введение в состав хлоргуминовой кислоты азота в виде аминогрупп показывает увеличение СОЕ вещества с 0,92 мг-экв/г ХГК до 3,15 мг-экв/г в продукте с ЭДА.

Таким образом, результаты исследований структуры и состава ионитов, синтезированных взаимодействием хлоргуминовых кислот с (ди) аминами, позволяют сделать вывод о принципиальной возможности получения новых аминоклорсодержащих ионитов гуминовой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж.* Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. 304 с.
2. *Габерман Б.Г., Дыдышко А.И., Омарова З.Г.* Электрохимическое хлорирование углей // Химия твердого топлива. 1972. № 6. С. 105-108.
3. *Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г.* Некоторые особенности электрохимического хлорирования

углегуминовых кислот // Известия НАН РК. Серия хим. 2005. №5. С. 40-44.

4. *Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.* Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. С. 57.

Резюме

Аминоқұрамды жартылай синтетикалық иониттерді вакуумда ди-, бифункционалды аминдермен және термоқайтаңдеуде форконденсаттарды хлорлы гуминды қышқылдармен әрекеттестіру арқылы алу мүмкіндігі қарастырылады.

Summary

The possibility of synthesis of half synthetical ionites containing nitrogen by reaction between chlorhumic acid and di-, (bi) functional amines and thermal processing of prepolymers in vacuum has been considered.

УДК 541.64+661.183.12

*Институт органического синтеза
и углекислоты РК, г. Караганда*

Поступила 29.12.06г.