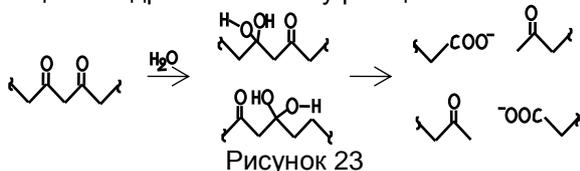


β -Оксикарбонильные структурные элементы в свою очередь подвергаются гидратации и гидролитическому расщеплению:



Таким образом, химизм процессов образования органической массы сапропелитов включает свободнорадикальное окисление, полимеризацию и конденсацию структурных элементов липидов с «концентрированием» кислородных функциональных групп около возникающих мостиковых углерод-углеродных связей. Реакционная способность таких мостиковых связей зависит от состава и распределения этих кислородсодержащих групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter N.A., Wujek D.G. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids, an expanded mechanistic study// J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P.2626-2629.
2. Nielsen A.T., Houlihan W.J. The aldol condensation. – N.-Y. 1968 (Organic reactions, v. 16).
3. Бергман Э.Д., Гинзбург Д., Паппо Р.

Реакция Михаэля// Органические реакции. Сб. 10 (пер. с англ.). – М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С.181-553.

4. Коновалов А.И., Киселев В.Д. Реакция Дильса-Альдера. Реакционная способность диен-диенофильных систем. Влияние внутренних и внешних факторов// Изв. АН. Серия хим. 2003 . № 2. С. 279-297.
5. Дрыгина О.Р., Гарновский А.Д., Казанцев А.В. Взаимные превращения солей пирилия, пиранов, пионов и их раскрытых форм// Успехи химии. 1985. Т.54. Вып.12. С.1971-1996.
6. Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В., Усков С.И. Моделирование гетероциклических и ароматических структурных элементов органического вещества в связи с проблемой генезиса сапропелитового керогена// Материалы II Российского совещания по органической минералогии. – Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН. 2005. С.104-105.
7. Рокосов Ю.В., Бодоев Н.В., Сидельников В.Н., Рокосова Н.Н. О современных концепциях происхождения сапропелитового керогена в свете результатов гидротермального разложения модельного вещества и балхашита// Геохимия. 1996. №4. С.345-356.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Н. Рокосова, Ю.В. Рокосов

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения углеродных материалов с относительно высокой удельной поверхностью (1000-1600 м²/г) посредством нитрования или сульфирования структурных элементов органической массы сапропелитов и последующей ее термохимической активацией.

Модифицирование структурных элементов органической массы сапропелитов может осуществляться посредством введения дополнительных функциональных групп, содержащих кислород, азот или серу. Возможно также изменение степени ненасыщенности структурных элементов за счет инициирования реакций дегидрирования с образованием дополнительных двойных углерод-углеродных связей, либо, наоборот, за счет гидратации этих связей и уменьшением, таким образом, их числа.

Особенности модифицирования посред-

ством нитрования зависят как от используемых реагентов, так и от структурных элементов, участвующих в реакции. Наиболее распространенным реагентом является смесь азотной и серной кислот: HNO₃ (63-65%, d 1.35 г/мл) + H₂SO₄ (96%), или HNO₃ (98%, d 1.5 г/мл) + H₂SO₄ (96-100%) [1]. Для мало реакционноспособных структурных элементов используется HNO₃ (98%) + SO₃ (олеум). Для получения полинитропроизводных самым распространенными реагентами являются селитры (K(Na)NO₃) в концентрированной серной кислоте. При нитровании реакционно-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

способных структурных элементов используется одна азотная кислота (d 1.3-1.5 г/мл), но в этом случае необходимо учитывать возможность побочной реакции окисления. Поэтому иногда лучше всего использовать более дорогой, но селективный реагент HNO₃ (98%, d 1.5 г/мл) + (CH₃CO)₂O (или CH₃COOH).

Нитрованию структурных элементов в уксусном ангидриде предшествует образование ацетилнитрата с последующим генерированием катиона нитрония [2]:

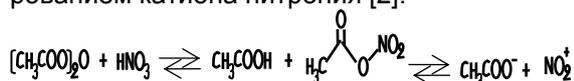


Рисунок 1

В связи с низкой концентрацией электрофильного агента NO₂⁺ в растворе селективность процесса модификации структурных элементов увеличивается. Механизм нитрования структурных элементов обычный для реакций электрофильного замещения. Существование катиона нитрония доказывается с помощью спектров комбинационного рассеяния по наличию интенсивной полосы при 1400 см⁻¹.

Нитрованию могут подвергаться непредельные алифатические структурные элементы органической массы сапропелитов:

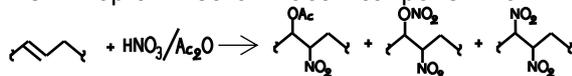


Рисунок 2

Нитрование предельных алифатических структурных элементов проблематично, потому что оно требует довольно жестких температурных условий (500-700 °C) и сопровождается деструкцией углеводородных цепочек. Самым обычным путем получения нитроалкановых структурных элементов мог бы стать классический способ превращения алкилбромидов и алкилиодидов в нитроалканы с использованием нитрита серебра. Однако это потребовало бы проведения предварительного галогенирования структурных элементов органической массы.

Вторичные нитроалканы, также как и первичные нитроалканы, находятся в таутомерном равновесии с аци-формой нитросоединения – нитроновой кислотой [2]:

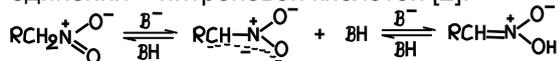


Рисунок 3

Из этих двух таутомерных форм нитроформа гораздо более стабильна и преобладает в равновесии. При действии основания как на нитро-форму, так и на аци-форму нитросоединения, образуется общий для них обоим мезомерный амбидентный анион, в

котором заряд делокализован между атомами кислорода и углерода:

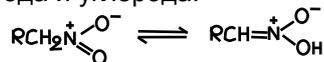


Рисунок 4

Амбидентные анионы нитроалканов во всех отношениях являются близкими аналогами енолят-ионов карбонильных соединений и для них характерны те же самые реакции замещения, что и для енолят-ионов. Наиболее важными реакциями с участием нитроалкановых анионов являются конденсации с карбонильными структурными элементами – те, которые типичны и для енолят-ионов.

Конденсация анионов нитроалканов с карбонильными соединениями известна как реакция Анри [3]. Она приводит к образованию β-гидрокси-нитроалкановых структурных элементов или продуктов их дегидратации – α,β-непредельных нитросодержащих структур:

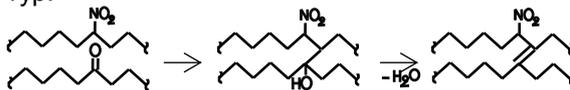


Рисунок 5

В конденсации принимает участие не карбонильный, а нитроалкановый анион, потому что кислотность нитроалканов (pK_a ~ 10) гораздо выше кислотности карбонильных соединений (pK_a ~ 20). Катализаторами реакции Анри являются гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Анионы нитроалкановых структурных элементов должны присоединяться по кратной связи α,β-непредельных карбонильных структур, аналогично тому, как это происходит при присоединении к активированной двойной связи енолят-ионов:

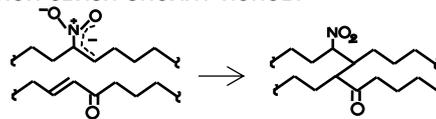


Рисунок 6

α-Нитроалкенные структурные элементы могут выступать в качестве акцепторов Михаэля в реакции присоединения стабилизированных сопряжением карбанионов. Такого типа присоединение может происходить в условиях реакции Анри в результате дегидратации продукта конденсации β-гидрокси-нитроалкановых структурных элементов и последующего реагирования с нитроалкановыми структурами:

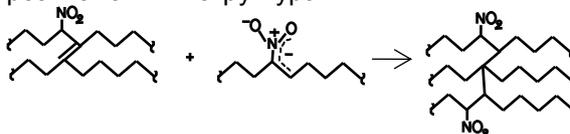


Рисунок 7

Ароматические структурные элементы органической массы сапропелитов также нитруются ионом нитрония. Нитрование очень реакционноспособных аренов осуществляется даже в таких условиях, когда обнаружить ион NO_2^+ какими-либо физическими методами невозможно [1]. Наиболее часто в качестве нитрующего агента используют азотную кислоту в смеси с серной кислотой или азотную кислоту в органических растворителях, например в уксусной кислоте. Из других реагентов следует упомянуть соли нитрония (например, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ в хлористом метиле) и ацетилнитрат AcONO_2 – смешанный ангидрид, образующийся в результате реакции между азотной кислотой и уксусным ангидридом.

Вследствие электронодонорного эффекта алкильной группы, чем больше алкильных заместителей в бензольном ядре, тем легче идет нитрование. Так, ксилол нитруется легче, чем бензол, а мезитилен превращается в нитромезитилен еще быстрее, чем ксилол. Нафталин нитруется легче, чем бензол. Еще легче нитруется антрацен. Фенол и его гомологи также нитруются легче бензола. В связи с тем, что катион нитрония имеет малый радиус и высокий заряд, он является «жестким» реагентом и атакует ароматический цикл по положению с наибольшей электронной плотностью. При наличии электроноакцепторных групп в фенильном цикле наибольший отрицательный заряд локализован на атоме углерода в *мета*-положении и углероде, связанном с этим заместителем. Существенно меньшая величина электронной плотности имеется в *орто*- и *пара*-положении кольца. Лимитирующей стадией реакции нитрования ароматических структурных элементов является образование σ -комплекса:

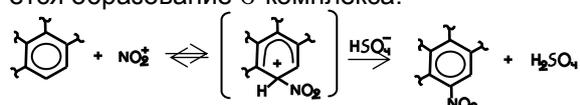


Рисунок 8

Введение нитрогруппы в алкилнафталиновые структурные элементы должно осуществляться нитрующей смесью азотной и серной кислот при комнатной температуре:

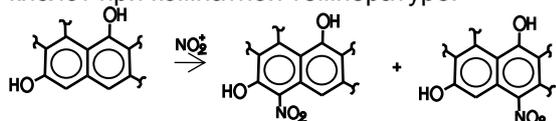


Рисунок 9

Нитрование алкилароматических структурных элементов в уксусном ангидриде должно проходить, как обычно, при несколько

более высокой температуре, но с теми же самыми результатами.

Особенности модифицирования органической массы сапропелитов посредством сульфирования также зависят как от используемых реагентов, так и от структурных элементов, участвующих в реакции. При проведении реакции сульфирования используются [4]: концентрированная серная кислота – 92-94% H_2SO_4 , моногидрат – 98-100% H_2SO_4 , жидкий олеум SO_3 , хлорсульфоновая кислота HOSO_2Cl , молекулярные комплексы сульфотриоксида с пиридином или диоксаном. Сульфирование относится к реакциям электрофильного замещения. Например, в растворе олеума или концентрированной серной кислоты возникают в результате автопротолиза частицы HSO_3^+ , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, SO_3 и H_3SO_4^+ , которые и атакуют структурные элементы органической массы. Концентрация таких частиц во многом зависит от используемого реагента.

Непредельные алифатические структурные элементы органической массы должны легко сульфироваться с образованием алкенсульфонокислотных структур:

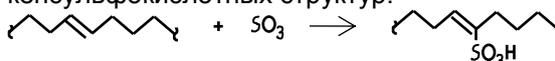


Рисунок 10

В присутствии воды сульфирование должно сопровождаться гидратацией с образованием гидроксисульфокислотных структурных элементов:

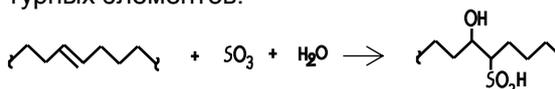


Рисунок 11

Сульфирование алифатических предельных структурных элементов должно сопровождаться, как правило, окислением. Эта реакция используется для модификации полиэтилена и других полимеров [5].

Карбонилсодержащие структурные элементы должны сульфироваться гидросульфитами:



Рисунок 12

Сульфирование ароматических структурных элементов обычно протекает по механизму электрофильного замещения через образование σ -комплекса [4]:

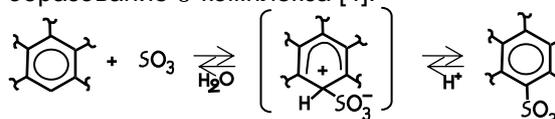


Рисунок 13

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как и при нитровании, алкильная группа активизирует ароматическое ядро и направляет входящую при сульфировании группу в *орто*- и *пара*-положения.

Способы сульфирования бензола и его производных положены в основу многотоннажного производства алкилбензолсульфонатов, которые используются в качестве анионных поверхностно-активных веществ [5]. Поэтому подбор условий для сульфирования ароматических структурных элементов органической массы сапропелитов является не трудоемкой задачей. Однако необходимо учитывать, что в этой органической массе преобладают алифатические структуры и эффективность методик ее модификации зависит в основном от знания закономерностей реакции сульфирования (или нитрования) неароматических фрагментов.

Наша методика химической модификации органической массы сапропелита состояла в следующем. Образцы сапропелитового угля сушили в течение 2-х часов при 105 °С, затем охлаждали до комнатной температуры. Навеску угля (1 г) смешивали с 3 мл смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой (Ac₂O–HNO₃) и выдерживали при комнатной температуре определенное время [6, 7].

Взаимодействие реагента с высушенным углем приводило к разогреванию смеси и выделению NO₂. Время, в течение которого шло взаимодействие между углем и реагентом, отслеживали по набуханию угля и по выделению NO₂. Процесс набухания продолжался около 3-х часов, а выделение NO₂ прекращалось приблизительно через 20 часов. Затем модифицированный уголь выделяли одним из двух способов: либо промывкой большим количеством воды (3-х кратное промывание по 250 мл воды на 1 г угля, при этом шли реакции гидролиза), либо промывкой бензолом (10 мл) и следом – диэтиловым эфиром (15 мл). Полученный твердый образец высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Прибавление веса рассчитывали по формуле $\Delta m (\%) = 100(m - m_0)/m_0$, увеличение объема $\Delta V (\%) = 100(V - V_0)/V_0$.

Химическая активация модифицированного угля состояла в импрегнировании его гидроксидом калия и затем в нагревании в течение 2-х часов в токе аргона до температур 300-900 °С.

Величины удельной поверхности активированных и неактивированных полукоксов, определяли в основном по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Среди изученных образцов таймыльский сапропелит оказался лучшим предшественником для получения

активных углей.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) показано, что для активированных полукоксов из таймыльского угля максимум распределения пор по размерам приходится на диапазон 33-40 ангстрем. С целью получения образцов с более развитой пористой поверхностью (в сравнении с теми, что получены классическим методом) таймыльский уголь подвергали предварительной химической обработке (модификации), а затем химической активации с применением гидроксида калия.

Одним из факторов, от которого зависит увеличение веса и объема образца во время химической модификации, является количественное соотношение реагента и угля. Основываясь на изучении этой зависимости, нами были сделаны следующие выводы:

(1) набухание и увеличение веса образца происходит за счет проникновения в структуру органической массы угля реакционноспособных частиц;

(2) часть этих частиц слабо связана со структурными элементами органической массы, и она удаляется при обработке водой за счет реакций гидролиза, а обработка ее апротонными растворителями (бензол, диэтиловый эфир) не приводит к такому эффекту;

(3) при увеличении соотношения NO₂AcO/уголь более 20 моль/кг начинают оказывать влияние реакции окислительной деструкции, подобные низкотемпературному горению органического вещества.

Оптимальные условия, которые были выбраны для проведения модификации, следующие: соотношение реагент-уголь 20 моль/кг, время взаимодействия реагента и угля 20 часов.

Модифицированные образцы изучали с помощью метода ИК-спектроскопии. При сравнении спектров исходного и модифицированного угля были замечены следующие особенности, характерные для спектра модифицированного угля.

Во-первых, обнаружены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям NO₂-группы, связанной с алкановыми цепями. Это полосы при 1555 см⁻¹ (асимметрические колебания) и 1375 см⁻¹ (симметрические колебания). Кроме того, зарегистрирована полоса при 849 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям связи C_{алк}-N. Эти данные свидетельствуют об образовании нитроалифатических структурных элементов.

Во-вторых, зафиксированы полосы поглощения при 1530 и 1348 см⁻¹, которые можно отнести к асимметрическим и симметриче-

ским валентным колебаниям NO₂-групп, связанным с ароматическими структурными элементами. Соответствующие деформационные колебания C_{ар}-N, обычно проявляющиеся в диапазоне 860-840 см⁻¹, не обнаружены, возможно, из-за незначительного содержания аренов в органической массе сапропелитовых углей.

В-третьих, выявлена полоса поглощения при 1277 см⁻¹ (C-O), соответствующая эфирной связи. Образование этой связи возможно за счет реакций ацетоксилирования, проходящих при взаимодействии реагента с органической массой угля. Образование связи C-O также возможно за счет прямого внедрения атомов кислорода в алифатические структурные элементы сапропелитового органического вещества. Поскольку в спектре модифицированного угля отсутствует полоса при 1790 см⁻¹, относящаяся к колебаниям связи C=O в ацетилнитрате, то можно сделать вывод о том, что в составе органической массы нет свободных молекул NO₂AcO.

В-четвертых, полосу, зарегистрированную при 1689 см⁻¹, можно отнести либо к колебаниям связи C=N, либо к колебаниям нитрогруппы, проявляющейся в области 1600-1800 см⁻¹.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что модифицирование органической массы сапропелитовых углей смесью Ac₂O/HNO₃ сопровождается нитрованием алифатических структурных элементов и приводит к образованию нитроалкановых фрагментов. Этот вывод подтверждается и данными элементного анализа.

Модифицированный образец сапропелита исследовали методом термического анализа. После модифицирования органической массы образца изменяется его поведение при термолизе, о чем свидетельствовал анализ термограмм. Первый пик потери массы при 200 °С в случае модифицированного образца возрастал с увеличением соотношения NO₂AcO/уголь и сдвигался в сторону меньших температур – от 200 до 150 °С. Температура, при которой наблюдался основной пик потери массы (420 °С), не менялась, но с увеличением степени модификации органической массы сапропелитов уменьшалась скорость потери массы. Для обработанного образца общая потеря массы была меньше, чем для исходного и составляла 70%, в то время как для немодифицированного образца она достигала 90%. Можно предполагать, что после нитрования при нагревании в диапазоне температур 100-290 °С

происходят реакции поликонденсации и (или) полимеризации, которые приводят к снижению выхода летучих веществ.

Летучие продукты, выделяющиеся при разложении модифицированного угля, анализировали методом ИК-спектроскопии. Основные продукты, идентифицированные по спектрам: CO₂ (полосы при 2358 и 2390 см⁻¹; NO₂ (2973, 2940, 2199 и 1620 см⁻¹); H₂O (4000-3400 см⁻¹) и низкомолекулярные нитросоединения, содержащие группу CO (1777 и 1790 см⁻¹). В ИК-спектрах летучих веществ, выделяющихся из немодифицированных углей при их нагревании в диапазоне 20-300 °С, эти соединения либо вообще отсутствовали, либо обнаруживались только CO₂ и H₂O в незначительных количествах.

Необходимо отметить, что при проведении химической активации увеличение соотношения KOH/модифицированный уголь до величины 1,5 г/г приводило к значительному росту удельной поверхности конечного продукта. Этот факт для таймырского угля был подтвержден двумя независимыми методами (таблица 1).

Таким образом, модифицирование органической массы сапропелитов с последующим химическим активированием образующегося продукта позволяет получить углеродный материал с относительно высокой удельной поверхностью. Активирование модифицированного сапропелита в течение 2-х часов в токе аргона при использовании гидроксида калия и образца в пропорции 1:1 (по весу) приводит к формированию адсорбента с удельной поверхностью более 1000 м²/г. Использование концентрированной серной кислоты или олеума (H₂SO₄- SO₃) в качестве модифицирующих реагентов приводит в определенных условиях к образованию материалов с более высокой удельной поверхностью.

Таблица 1

Удельная площадь поверхности (м²/г) углеродных материалов

Модифицирующий реагент	Метод исследования	
	BET	SAXS
NO ₂ AcO	1130	1200
H ₂ SO ₄	1460	1600

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курц А.Л., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. – М.: Изд-во МГУ. 1997. С.3.
2. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Пер. с англ. Т. 3. –

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3. М.: Химия. 1982. С. 399-419.
3. Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г. Нитро- и diaзосоединения. – М.: Изд-во МГУ. 1998. – 171 с.
4. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Пер. с англ. т. 5. – М.: Химия. 1983. С. 508-553.
5. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. – М.: Мир. 1969. – 132 с.
6. Bodev N.V., Gruber R., Kucherenko V.A., Guet J.M., Khabarova T., Cohaut N., Heintz O., Rokosova N.N. A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals// Fuel. 1998. Vol.77. N 6. P.473-478.
7. Козлов А.П., Рокосова Н.Н., Кучеренко В.А., Бодоев Н.В. Получение углеродных адсорбентов из сапропелитовых углей// Химия твердого топлива. 1999. № 1. С.40-44.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н.Г. Комарова, Д.В. Ширяев

Исследовано модифицирование коры березы кремнийорганическими соединениями: винилметилдихлорсиланом или винилтрихлорсиланом. Проведен анализ влияния температуры и продолжительности силилирования, строения модифицирующего агента, условий предварительной обработки сырья на прирост массы и содержание кремния в модифицированных образцах.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина благодаря своим ценным эксплуатационным свойствам нашла широкое применение в различных отраслях: в строительстве, производстве лекарственных средств, технического спирта, бумаги, картона, различных пленочных материалов, лаков и пластмасс.

При этом древесина березы является плохим строительным материалом вследствие ее низкой устойчивости к микроорганизмам, поэтому основное применение находит лишь в производстве ДСП [1]. Крупнотоннажным отходом данного производства является кора. Применение коры березы ограничивается производством дегтя и топливных брикетов. Однако большая часть отходов утилизируется. Основной метод утилизации коры березы – сжигание. После присоединения Российской Федерации к Киотскому протоколу утилизация коры прежним методом стала недопустимой, из-за выделения продуктов неполного сгорания, выбросы которых ограничиваются принятым протоколом. Возникла необходимость поиска альтернативных путей решения данной проблемы. Одним из предлагаемых нами методов является химическое модифицирование коры березы путем введения в ее состав кремния на молекулярном

уровне. Данная процедура должна обеспечить коре, как материалу, улучшенные эксплуатационные свойства: гидрофобность, атмосфероустойчивость, стойкость к действию микроорганизмов [2].

В качестве модифицирующих агентов нами были выбраны винилметилдихлорсилан или винилтрихлорсилан. Выбор данных реагентов обусловлен наличием в их составе винильной группы, что предположительно должно позволить получать продукт, который может быть использован как в качестве связующего, так и в качестве сырья в производстве плитных материалов без использования других синтетических связующих.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования кора березы была измельчена, просеяна на ситах и отобрана фракция 0.36-1.25 мм. В процессе модифицирования коры березы были применены два вида предварительной обработки сырья: предгидролиз 1.0 процентной серной кислотой для удаления гемицеллюлоз [3] или взрывной автогидролиз (ВАГ) при температуре 190 °С в течение 10 минут [4].

Навеску опилок помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и вводом азота. Модифицирование проводи-