

Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение

А.Н. Задерко¹, В.Е. Диок¹, В.Л. Бударин², Л.Н. Гомонюк¹, В.К. Яцимирский¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
60, ул. Владимирская, Киев, Украина

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Проведено бромирование различных типов активированных углей жидким бромом и раствором брома в KBr_3 (KBr_3). Методами химического анализа, термогравиметрии, термодесорбционной масс-спектрометрии, титрования по Боему показано, что бромирование жидким бромом независимо от образца активированного угля ведет к присоединению 0,5–0,6 моль/кг брома, что в 1,1–1,8 раза больше, чем при бромировании с помощью KBr_3 , и практически не сопровождалось окислением поверхности. Обработка активированного угля KBr_3 кроме присоединения брома сопровождается интенсивным (до 1,5 моль/кг) образованием фенольных групп. Установлено, что обработка бромированных образцов бензиламином ведет к практически полному замещению брома остатками бензиламина. Предложена схема превращений, основанная на представлениях о наличии в поверхностном слое активированного угля группировок $-HC=CH-$, по химическим свойствам близких к двойной связи ряда дифенилэтилена.

Одним из важнейших углеродных материалов является активированный уголь (АУ), обладающий уникальными свойствами, что делает его перспективным материалом для получения адсорбентов, носителей катализаторов и использования в хроматографии [1]. Специфика химии АУ заключается в наличии на его поверхности большого количества разнообразных группировок углеродных атомов, образующих в целом аморфную структуру [2, 3]. Таким образом, АУ представляет собой органическую “макромолекулу”, для отдельных групп которой должно быть свойственно большинство классических реакций органического синтеза, что можно использовать для направленного модифицирования поверхности определенными функциональными группами.

Наиболее перспективными центрами поверхности АУ с точки зрения создания специфического однородного функционального покрова являются кратные связи, использование которых требует определенных синтетических подходов [4].

Данная работа посвящена исследованию бромирования АУ в жидкой фазе как метода, позволяющего определить химическое строение его поверхности и получить прекурсоры для дальнейшего модифицирования.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных углеродных материалов использовали четыре типа АУ: КАУ (косточковый АУ) и СКН, технология получения которых разработана в Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины (ТУ У 88.290.015-94), ГСГД, а также АУ марки Norit фирмы NORIT® Americas Inc.

Удельную поверхность исходных углей определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона.

Бромирование углей проводили по двум методикам (Б1, Б2), разработанным таким образом, чтобы избе-

жать использования растворителей как содержащих галоген и способных адсорбироваться на поверхности угля, так и образующих с бромом производные, способные прочно адсорбироваться углем.

Методика Б1 состояла в обработке образца избытком брома в растворе бромида калия (трибромидом калия): 5 г угля обрабатывали 50 см³ 10%-го раствора брома в 15%-м растворе бромида калия в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем уголь отфильтровывали, обрабатывали концентрированным раствором оксалата калия для удаления физически сорбированного брома и бромоводорода, отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на оксалат-ионы в промывных водах и сушили в вакууме.

Методика Б2 заключалась в обработке угля избытком жидкого брома (3 мл брома на 1 г угля), после чего уголь отфильтровывали и обрабатывали аналогично первой методике.

Следует отметить, что при бромировании в водном растворе KBr_3 выделялась кислота (1,5–2,0 моль/кг), тогда как бромирование жидким бромом приводило к бурному выделению HBr в момент приливания брома к углю.

Дальнейшее модифицирование образцов бромированного угля проводили по трем методикам: М1, М2, М3. Образцы подвергали действию 50%-го раствора бензиламина в метаноле в автоклаве при 373 К. Время обработки составляло либо 40 мин (М1), либо 8 ч (М2). Третья методика заключалась в нагревании образца в растворе тиосульфата натрия до 353 К в течение 40 мин и далее в отмывке 5%-м раствором карбоната натрия и водой до нейтральной реакции с последующей сушкой в вакууме (М3).

Концентрацию основных типов кислородсодержащих групп определяли методом термогравиметрии [5], а также титрованием по методу Боема [6]. Химический

Таблица 1. Свойства исходных углеродных материалов

Образец АУ	$S_{уд}$, м ² /г	Концентрация кислородных групп, моль/кг			Концентрация, моль/кг	
		Карбоксильные	Лактонные	Фенольные	серы	хлора
Norit	865	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
ГСГД	2150	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00
СКН	1210	0,29	0,38	0,78	0,22	0,00
КАУ	1350	0,17	0,33	0,80	0,00	0,10

анализ содержания брома в образцах проводили титриметрически – методом Фольгарда после переведения образца в растворимую форму, сжиганием его в расплаве NaOH с использованием нитрита натрия в качестве окислителя [7]. Элементный анализ на серу проводили по стандартному методу Эшка [8]. Для определения концентрации хемосорбированного брома и бензиламина на поверхности АУ использовали также метод термогравиметрии. Для установления температурного интервала и механизма десорбции брома использовали метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц.

Результаты исследований и их обсуждение

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, исходные АУ существенно различаются концентрацией кислородсодержащих групп и величиной удельной поверхности, что может влиять на их химические свойства в отношении бромирования и дальнейшего модифицирования.

Химический анализ образцов, полученных по методикам **Б1** и **Б2**, показал содержание брома 0,25–0,50 моль/кг (табл. 2), причем бромирование жидким бромом (**Б2**) ведет к фиксации на поверхности несколько большего количества брома – в 1,1–1,8 раза больше, чем по **Б1**. Дальнейшая обработка бромированных образцов нуклеофильными реагентами в течение 40 мин (**М1** и **М3**) уменьшила концентрацию брома примерно в 2 раза (табл. 2) независимо от его исходного содержания и типа угля. В то же время сера в составе

образцов, полученных по **М3**, найдена лишь в следовых количествах, что свидетельствует об элиминировании бромоводорода в результате модифицирования по **М1** и **М3**, тогда как бром не замещался на остатки нуклеофилов. После длительной обработки (8 ч) бензиламином по **М2** для всех исследованных образцов АУ обнаружить бром в продукте не удалось.

Анализ данных ТПД с масс-спектрометрической регистрацией в диапазоне $m/z = 10–200$ показал, что независимо от исходного материала основным бромсодержащим продуктом десорбции как после **Б1**, так и после **Б2** являлся НВг. В масс-спектрах присутствовали фрагменты с m/z 80 и 82 (НВг) в равном соотношении, что отвечает природному соотношению изотопов брома. Десорбция НВг происходила в довольно узком температурном интервале (полуширина пика составляла около 200 К), что позволяет сделать предположение об энергетической однородности центров, по которым происходит бромирование. Температуры максимальной десорбции НВг для всех образцов АУ находились в интервале 480–530 К и не сильно зависели от исходного АУ и метода бромирования (рис. 1), что также указывает на прохождение бромирования по центрам одной природы, но имеющим различное окружение.

Необходимо также отметить, что бромирование, проведенное по методике **Б1**, сопровождалось заметным окислением углеродной матрицы, о чем свидетельствовала значительная десорбция CO, CO₂ и H₂O при характерных для кислородсодержащих групп

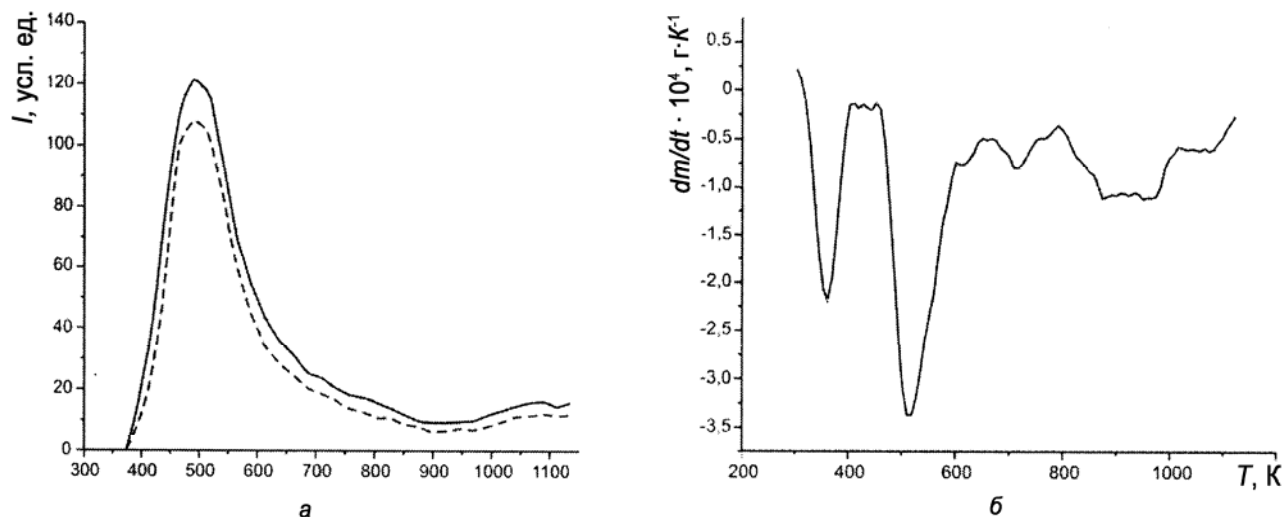


Рис. 1. Часть термодесорбционного масс-спектра (а) и температурная зависимость потери массы (б) для АУ марки Norit, бромированного по методике **Б2**

Таблица 2. Содержание брома и бензиламина в модифицированных образцах АУ

Исходный образец АУ	Химический анализ				Термогравиметрия		
	C _{Br} , моль/кг				C _{PhCH₂NH₂} , моль/кг		
	Б2	Б1	М1	М3	Б2	Б1	М2
ГСГД	0,50	0,45	0,24	0,23	0,62	0,40	0,50
Norit	0,42	0,37	0,17	0,20	0,40	0,20	0,45
СКН	0,41	0,23	0,12	0,15	0,45	0,24	0,38
КАУ	0,57	0,31	0,15	0,14	0,49	0,32	0,47

температурах для бромированных образцов.

Содержание брома в образцах, полученных по методикам **Б1** и **Б2**, по данным термогравиметрии удовлетворительно согласовывалось с результатами химического анализа (табл. 2). Анализ температурной зависимости потери массы свидетельствовал о наличии в образцах одной формы брома независимо от методики бромирования. Температуры максимальной десорбции брома, определенные по данным термогравиметрии, находились в интервале 470–530 К и несколько уменьшались при увеличении содержания брома в образцах. Эта закономерность характерна для разложения групп, десорбция которых происходит рекомбинацией двух частиц (в данном случае Н и Br) [9]. Модифицирование бромированных АУ бензиламином по **М2** вело к исчезновению эффекта потери массы при температурах, характерных для десорбции брома, и возникновению нового эффекта в интервале 553–583 К. Эффект потери массы при пересчете на молекулярную массу бензиламина дал его поверхностную концентрацию, близкую к первоначальной концентрации брома в образцах (табл. 2), т. е. в результате обработки бромированного образца по **М2** атомы брома полностью замещались на остатки бензиламина.

Термогравиметрическое исследование образцов АУ, полученных по **Б1**, показало довольно большое изменение концентрации кислородсодержащих групп. При этом методе обработки наблюдали значительное окисление поверхности – появлялось заметное количество групп фенольного типа с максимумом десорбции при 943–1000 К, также несколько увеличивалось содержание карбоксильных групп (максимум при 420–520 К). Бромирование жидким бромом **Б2** вело к меньшему окислению поверхности.

Полученные данные по бромированию и модифицированию нуклеофильными реагентами образцов АУ можно обобщить на основе следующей схемы (рис. 2). В основе этой схемы лежит представление о том, что протекание исследованных реакций обусловлено наличием двойной связи на поверхности угля.

Для многих органических соединений, содержащих двойную связь, подобные превращения характерны. Так, в литературе описаны свойства широкого ряда вицинальных дибромпроизводных, способных отщеплять молекулу HBr под действием оснований с образо-

ванием производных бромэтена. Описаны условия элиминирования для различных дибромпроизводных карбоновых кислот и их эфиров [10–12], насыщенных соединений [13–15], производных дифенилэтана [16,17].

Легкость прохождения этих реакций определяется в первую очередь структурой продукта – наличием в нем групп с сильным мезомерным эффектом, а также выгодных условий для делокализации π-электронной плотности. Так, в случае образования продуктов ряда этилена для отщепления бромоводорода от субстрата необходимы жесткие условия и зачастую очень сильные основания (алкоголяты или амиды щелочных металлов), для ряда дифенилэтилена требуются уже гораздо более мягкие условия (алифатические амины), тогда как в случае образования продуктов ряда коричной кислоты достаточно обработки очень слабыми основаниями, такими, как карбонаты или даже ацетаты щелочных металлов. Из описанных соединений наиболее близкими к изученным свойствам АУ обладают соединения ряда дифенилэтилена, что может быть связано с наличием на поверхности угля двойной связи, сопряженной либо с ароматической, либо с полисопряженной системой.

Образующийся продукт (**II**), содержащий атом брома при двойной связи, стабилизируется за счет сопряжения, что ведет к потере подвижности брома, входящего в состав соединения. Однако активированная двойная связь способна присоединять нуклеофильные реагенты. Эта реакция является одним из препаративных методов получения вторичных аминов (**III**). При этом прослеживается похожая закономерность – связь,

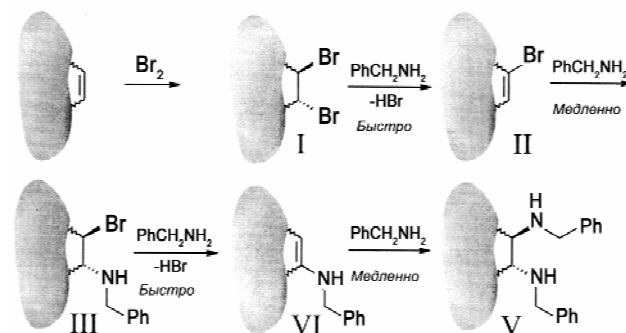


Рис. 2. Схема реакций с участием двойной связи АУ.

наиболее обедненная электронной плотностью, является наиболее активной в этой реакции. Так, коричневая кислота легко присоединяет амины в водном растворе при нагревании [17], производные дифенилэтилена требуют уже более жестких условий [19], в то же время присоединение аминов к олефинам протекает с большим трудом и изучено мало. Таким образом, и на этой стадии наблюдается сходство в поведении поверхностной двойной связи АУ с двойной связью в соединениях ряда дифенилэтилена.

В заключение следует отметить, что полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о существовании на поверхности АУ активированной двойной связи типа $-\text{CH}=\text{CH}-$, по химическим свойствам близкой к двойной связи в соединениях ряда дифенилэтилена. Из аллотропных модификаций углерода, химические свойства которых наиболее близки свойствам АУ, можно выделить нанотрубки, фуллерены и недавно синтезированный графен [20]. Последний содержит сопряженную связь типа $-\text{CH}=\text{CH}-$, что позволяет использовать плоские и искривленные фрагменты графена в качестве модели поверхности АУ.

1. Auer E., Freund A., Pietsch J. et al., *Appl. Catal.*, 1998, **173**, 259–271.
2. Rodriguez-Reinoso F., *Carbon*, 1998, **36**, 159–175.
3. Nga C., Losso J.N., Marshall W.E. et al., *Bioresour. Technol.*, 2002, **84**, 177–185.
4. Budarin V.L., Clark J., Tavener S.J. et al., *Chem. Commun.*, 2004, 2736–2737.

5. Figueredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.A.A. et al., *Carbon*, 1999, **37**, 1379–1389.
6. Boehm H.P., *Ibid.*, 2002, **40**, 145–149.
7. ISO 1841-1:1996.
8. ISO 5931:2000.
9. Кислюк М.У., Розанов В.В., *Кинетика и катализ*, 1995, **36** (1), 89–98.
10. Babler J.H., Invergo B.J., *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 2743.
11. Prostenik M., Salzman N.P., Carter H.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1856.
12. Tremelling M.J., Hopper S.P., Mendelowitz P.L., *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 3076.
13. Caubere P., Coudert G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 3067.
14. Caubere P., Coudert G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1289.
15. Das B.P., Boykin D.W., *J. Med. Chem.*, 1971, **14**, 56.
16. Cromwell N.H., Cram D.J., Harris C.E., *Org. Synth.*, 1947, **27**, 9.
17. Dandegaonker S.H., Desai G.B., *Indian J. Chem.*, 1963, **1**, 298.
18. Yasuda M., Wakisaka T., Kojima R., Tanabe K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1995, **68** (11), 3169–3173.
19. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128** (24), 7720–7721.

Поступила в редакцию 04.04.2007 г.

Хімічні властивості подвійного зв'язку активованого вугілля: бромовання та нуклеофільне заміщення

О.Н. Задерко¹, В.Є. Дюк¹, В.Л. Бударин², Л.Н. Гомонюк¹, В.К. Яцимирський¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
60, вул. Володимирська, Київ, Україна

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Проведено бромовання різних типів активованого вугілля рідким бромом і розчином бром у KBr_3 (KBr_3). Методами хімічного аналізу, термогравіметрії, термодесорбційної мас-спектрометрії, титрування за Боемом показано, що бромовання рідким бромом незалежно від зразка активованого вугілля веде до приєднання 0,5–0,6 моль/кг бром у, що в 1,1–1,8 рази більше, ніж при бромованні за допомогою KBr_3 і практично не супроводжується окисненням поверхні. Обробка активованого вугілля KBr_3 крім приєднання бром у супроводжується інтенсивним (до 1,5 моль/кг) утворенням груп фенольного типу. Встановлено, що обробка бромованих зразків бензиламіном веде до практично повного заміщення бром у залишками бензиламіну. Запропоновано схему перетворень, базовану на уявленнях про наявність в поверхневому шарі активованого вугілля груп типу $-\text{HC}=\text{CH}-$, за хімічними властивостями близьких до подвійного зв'язку ряду дифенілетілену.

Double bonds reactions on a surface of activated carbon: bromination and nucleophilic substitution

A.N. Zaderko¹, V.E. Diyuk¹, V.L. Budarin², L.N. Gomonyuk¹, V.K. Yatsimirski¹

¹Chemical Department of Taras Shevchenko National University,
60, Str. Volodymyrska, Kyiv, Ukraine

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Different activated carbons were brominated by liquid bromine and KBr₃ aqueous solution. The chemical analysis, thermogravimetry, thermodesorption mass-spectrometry and Boehm-titration were used for samples analysis. It has been found out that loading bromine groups is independent from the nature of the activated carbons. Bromination with aqueous solution of KBr₃ is accompanied by intensive formation of phenolic groups (up to 1,5 mol/kg) and gives 0.4–0.5 mol/kg loading of bromine group on the surface. At the same time, bromination with liquid bromine gives 0.5–0.6 mol/kg bromine groups and is not accompanied by surface oxidation. It has been revealed that treatment of brominated carbons with benzilamine leads to complete substitution of bromine. The obtained data allow to suggest that conjugated double bonds (chemically similar to double bond of diphenylethylene) are existing on the surface of the majority of activated carbons.

**Орган по сертификации продукции
Института биоорганической химии и нефтехимии
Национальной академии наук Украины**

Свидетельство № UA.PN.109 от 26.09.2006 г.

Орган по сертификации продукции ИБОНХ НАН Украины работает на рынке сертификационных услуг в Системе УкрСЕПРО десять лет. Орган проводит сертификацию:

- ◆ нефтепродуктов (моторных, трансмиссионных и др. масел, пластичных смазок, автомобильных бензинов, дизельного топлива, смазочно-охлаждающих жидкостей, битумов и т.д.);
- ◆ химических продуктов технического назначения (автохимии);
- ◆ лакокрасочных материалов и растворителей к ним;
- ◆ моющих средств и т.д.

Орган по сертификации располагает собственными испытательными лабораториями на базе Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, оснащенными современным оборудованием. В органе работают ведущие специалисты в области нефтепереработки и нефтехимии, а также аудиторы Системы УкрСЕПРО и Европейской организации качества ЕОК.

Все вышперечисленное, а также широкая область аккредитации органа, позволяет руководству Органа проводить гибкую ценовую политику при работе с заказчиками. В области сертификации с нами сотрудничают фирмы из многих регионов Украины, а также целый ряд зарубежных компаний-производителей из Германии, Италии, Франции и других стран.

На сертификацию могут быть заявлены как отдельные партии продукции, так и продукция, выпускаемая серийно.

Приглашаем к взаимовыгодному сотрудничеству! Выполнение сертификационных работ в сжатые сроки и в полном соответствии с требованиями Системы УкрСЕПРО, а также конфиденциальность - гарантируется!

Наш адрес: 02160, г. Киев, Харьковское шоссе, 50, ком.138.

Тел/факс: (044) 292-70-59 E-mail: sepronft@mail.ru