

Тітов Т. С., Ранський А. П., Гордієнко О. А. (Україна, Вінниця)

ХІМІЧНЕ ЗВ'ЯЗУВАННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ СИРОГО БЕНЗОЛУ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ В КСАНТОГЕНАТИ МЕТАЛІВ

Раніше була досліджена реакція дитіокарбоксилування вторинних амінів сірковуглецем головної фракції сирого бензолу (ГФСБ) коксохімічних виробництв в лужному середовищі в відповідні дитіокарбамати I (рис. 1) з їх наступним перетворенням в метал-хелати деяких перехідних металів II (Пат. України № 69639, 69645), а також технологічні особливості перебігу даної реакції. З метою розширення можливостей дослідженого процесу та практичного застосування продуктів хімічних перетворень в інших галузях було продовжено дослідження реакції дитіокарбоксилування з використанням нижчих спиртів аліфатичного ряду з отриманням, відповідно, ксантогенатів лужних III та перехідних металів IV згідно схеми (Пат. України № 93608, 93610):

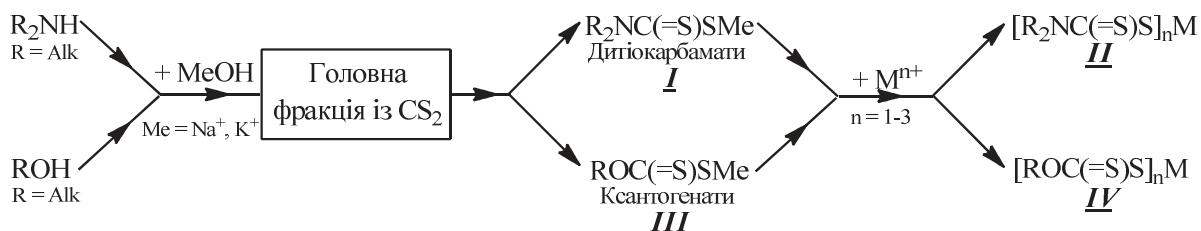
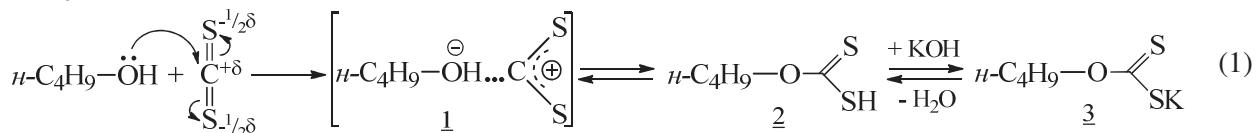


Рис. 1 – Схема дитіокарбоксилування вторинних амінів та нижчих аліфатичних спиртів сірковуглецем ГФСБ з отриманням кінцевих метал-хелатів

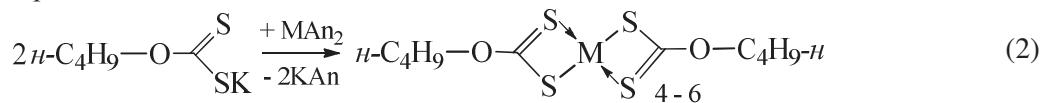
Хімічне зв'язування сірковуглецю ГФСБ проводили шляхом дослідженням системи « CS_2 (ГФСБ) – $n\text{-}C_4H_9OH$ – KOH». Перетворення сірковуглецю в n -бутилксантогенат калію відбувається за такою загальною схемою:



n -Бутиловий спирт, як О-нуклеофільний реагент, приєднується до електрофільного атома Карбону сірковуглецю з утворенням, очевидно, інтермедиату 1, який далі переходить в n -бутилксантогенову кислоту 2 з наступною її нейтралізацією гідроксидом калію до відповідної солі 3.

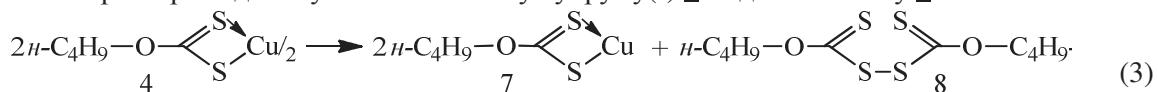
Результати дослідження хімічного зв'язування сірковуглецю ГФСБ в n -бутилксантогенат калію дозволяють визначити оптимальні умови його утворення (максимальний вихід та чистота): співвідношення $n\text{-}C_4H_9OH : KOH : CS_2 = 2 : 1 : 1$; час реакції 10 хв.; температура 0-10 °C.

Однак більш повне зв'язування сірковуглецю ГФСБ проходить з утворенням відповідних хелатів деяких перехідних металів за схемою:



де $M = Cu^{2+}$ (4), Co^{2+} (5), Ni^{2+} (6); $An = Cl^-$, NO_3^- , CH_3COO^- .

Встановлено, що n -бутилксантогенат купруму(II) 4 зазнає внутрішньокомплексних окисно-відновних перетворень до n -бутилксантогенату купруму(I) 7 та диксантогену 8:



Отримані сполуки 3–7 є ефективними додатками до індустріальних олив, консистентних мастил та флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості. Важливим також є те, що у випадку промислового впровадження технології хімічного зв'язування сірковуглецю ГФСБ в ксанто генати металів, суттєво підвищується екологічна безпека коксохімічних виробництв.