



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.Н. Коваленко

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ,
ОБОГАЩЕННЫХ ХИНОИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Дипломная работа

Научный руководитель:

д.х.н., в.н.с. И.В. Перминова

Москва – 2004

Содержание

Введение.....	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1.1. Общая характеристика строения и свойств гуминовых веществ.....	4
1.2. Функциональный состав гуминовых веществ.....	7
1.3. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ.....	8
1.4. Реакции окисления гуминовых веществ и фенолов.....	13
1.4.1. Окислительная деструкция гуминовых веществ.....	13
1.4.2. Окисление фенолов.....	14
1.5. Получение хиноидно-обогащенных полимеров.....	18
1.5.1. Окислительная полимеризация фенолов как способ получения синтетических гуминовых веществ.....	18
1.5.2. Получение синтетических редокс-ионитов, содержащих хиноидные фрагменты.....	21
1.5.3. Фенолформальдегидная конденсация.....	25
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	29
2.1. Реактивы и оборудование.....	29
2.2. Техника эксперимента.....	30
2.2.1. Выделение гуминовых кислот леонардита.....	30
2.2.2. Методики гидроксирования и восстановления гуминовых кислот.....	30
2.2.3. Методики сополиконденсации гуминовых кислот.....	32
2.2.4. Методики исследования состава, строения и свойств гуминовых кислот.....	33
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	38
3.1. Получение и характеристика гуминовых кислот леонардита.....	38
3.2. Получение и характеристика гидроксированных производных гуминовых кислот.....	40
3.2.1. Синтез гидроксированных производных.....	40
3.2.2. Элементный и функциональный состав гидроксированных производных.....	42
3.2.3. ИК-спектроскопическое исследование гидроксированных производных.....	44
3.2.4. ЯМР ¹³ C спектроскопическое исследование гидроксированных производных.....	46
3.3. Введение хиноидных фрагментов путем сополиконденсации.....	48
3.3.1. Синтез хиноидно-обогащенных гуминовых сополимеров.....	48
3.3.2. Элементный и функциональный состав гуминовых сополимеров.....	50
3.3.3. ИК-спектроскопическое исследование гуминовых сополимеров.....	52
3.3.4. ЯМР ¹³ C спектроскопическое исследование гуминовых сополимеров.....	57
3.4. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых производных и сополимеров.....	62
3.4.1. Исследование гуминовых производных и сополимеров методом спектроскопии ЭПР.....	62
3.4.2. Редокс-активность гуминовых производных и сополимеров и ее взаимосвязь со строением.....	63
Выводы.....	67
Список литературы.....	68

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой наиболее обширный и реакционноспособный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. Наличие в молекулах ГВ ароматического каркаса, высоко замещенного функциональными группами, такими как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие, обуславливает их способность вступать в реакции окисления-восстановления и комплексообразования. Как следствие, ГВ определяют формы существования редокс-активных металлов в окружающей среде, влияют на процессы миграции тяжелых металлов в водных и почвенных экосистемах и их биодоступность для живых организмов.

Указанные свойства определяют возможность практического применения ГВ в качестве редокс- и комплексообразующих агентов при проведении рекультивации загрязненных металлами сред. При этом для повышения эффективности гуминовых препаратов особенно перспективной представляется их направленная модификация с целью введения или усиления требуемой функции ГВ. Переходы гидрохинон-хинон обуславливают окислительно-восстановительные реакции ГВ, в то время как салицилатные и пирокатехиновые фрагменты ответственны за хелатирующие свойства ГВ по отношению к тяжелым металлам. Поэтому можно ожидать усиления окислительно-восстановительных и хелатирующих свойств ГВ по мере их обогащения гидрохинонными, пирокатехиновыми, орто- и пара-бензохинонными и другими хиноидными фрагментами. Однако систематические исследования, направленные на получение хиноидно-обогащенных производных ГВ и исследование их окислительно-восстановительных свойств, отсутствуют. При этом особый интерес представляет разработка способов модификации ГВ угля, которые составляют основной ресурс ГВ окружающей среде.

В связи с изложенным целью дипломной работы явилось получение производных ГВ, обогащенных хиноидными фрагментами, исследование их строения и окислительно-восстановительных свойств.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика строения и свойств гуминовых веществ

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темно-окрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [1]. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Их содержание в почвах и водах составляет 60-80 % от общего органического вещества, в торфах и углях оно колеблется от 20 до 90 % [2]. Общепринятая классификация ГВ [3, 4] основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации ГВ подразделяют на три составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. В качестве обобщающего названия, обозначающего как гуминовые, так и фульвокислоты, применяют термин "гумусовые кислоты" (здесь и далее - ГФК). ГФК являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах [3, 4].

Основными элементами, образующими молекулы ГФК, являются углерод, водород и кислород. Азот и сера содержатся на уровне 1-5% [5, 4], обязательной составной частью являются микроэлементы и вода [4]. Брутто-формулу ГФК можно записать в общем виде следующим образом:



где М – ионы металлов,

x, y, z, p, q, l, m, n – стехиометрические коэффициенты.

Средний элементный состав органической части ГФК различного происхождения приведен в табл. 1 [6], являющейся результатом статистической обработки данных по элементному составу 650 препаратов ГФК, опубликованные в более чем 400 литературных источниках.

Как видно из табл. 1, содержание углерода в ГК различного происхождения варьирует от 50 до 60 %, кислорода – от 30 до 40 %. В целом, для ГК характерны более низкие значения атомного соотношения Н/С, чем для ФК, что указывает на их большую ненасыщенность. Данный показатель убывает в ряду: морские донные отложения > пресные воды > торфа ≈

почвы. ФК характеризуются более низким содержанием углерода и более высоким – кислорода. Это предполагает большую степень замещения ароматического каркаса ФК кислородсодержащими функциональными группами. Максимальное содержание кислорода характерно для ФК пресных вод.

Таблица 1

Средний элементный состав гумусовых кислот различного происхождения (в расчете на беззольную навеску, n – число препаратов, ± стандартное отклонение) [6]

Препарат	Содержание элементов, % (масс)					Атомные отношения	
	C	H	O*	N	S	O/C	H/C
ГК почв (n=215)	55.4±3.8	4.8±1	36.0±3.7	3.6±1.3	0.8±0.1 (n=67)	0.50±0.09	1.04±0.25
ФК почв (n=127)	45.3±5.4	5.0±1	46.2±5.2	2.6±1.3	1.3±0.5 (n=45)	0.78±0.16	1.35±0.34
ГК торфа (n=23)	57.1±2.5	5.0±0.8	35.2±2.7	2.8±1.0 (n=21)	0.4±0.2 (n=12)	0.47±0.06	1.04±0.17
ФК торфа (n=12)	54.2±4.3	5.3±1.1	37.8±3.7	2.0±0.5	0.8±0.2 (n=11)	0.53±0.09	1.20±0.33
ГК вод (n=56)	51.2±3	4.7±0.6	40.4±3.8	2.6±1.6	1.1±0.3 (n=13)	0.6±0.08	1.12±0.17
ФК вод (n=63)	46.7±4.3	4.2±0.7	45.9±5.1	2.3±1.07	1.2±0.7 (n=14)	0.75±0.14	1.10±0.13
ГК морских д.о.** (n=95)	56.3±6.6	5.8±1.4	31.7±7.8	3.8±1.5	3.1±1.4 (n=66)	0.45±0.18	1.23±0.23
ФК морских д.о. (n=12)	45.0±4.0	5.9±0.9	45.1±6.0	4.1±2.3	0.8±0.6 (n=11)	0.77±0.17	1.56±0.13

* подавляющее большинство данных по содержанию кислорода получено по разности; ** д.о. – донные отложения

Формула гипотетического структурного фрагмента ГК почв, предложенная Кляйнхемпелем [7], приведена на рис. 1. С нашей точки зрения, данная формула наиболее полно отражает как стохастический характер строения ГВ, так и набор возможных структурных фрагментов, входящих в их состав.

Атомные соотношения H/C и O/C позволяют оценить такие параметры структуры, как содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. Так, при соотношении H/C < 1 можно говорить о преобладании в структуре ГФК ароматических фрагментов. Если же это отношение 1 < H/C < 1.4, то структура ГФК носит преимущественно алифатический характер [8]. Молекулярные массы ГФК, по разным данным, составляет от 700 до 200000 [8, 9, 10].

Интенсивное исследование ГФК инструментальными методами органической химии (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия и др.) позволило в последние годы существенно расширить информацию о структурно-групповом составе ГФК. Согласно наиболее общим представлениям, макромолекулы гумусовых кислот состоят из “каркасной” и периферической части [4, 11, 12]. Каркасная часть представлена высокозамещенными ароматическими фрагментами, соединенными алкильными, эфирными и др. мостиками. Преобладающими заместителями являются кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные и метоксильные [4, 6, 13, 14]. Периферийная часть представлена углеводно-протеиновым комплексом, ковалентно связанным с каркасной частью. Так, по данным [15] до 30% от массы ГФК представляют собой углеводные фрагменты. Кроме того, в периферийную часть входят зольные компоненты – силикаты, алюмосиликаты, оксиды железа и т.п., связанные с органической матрицей кислородными мостиками [4, 16].

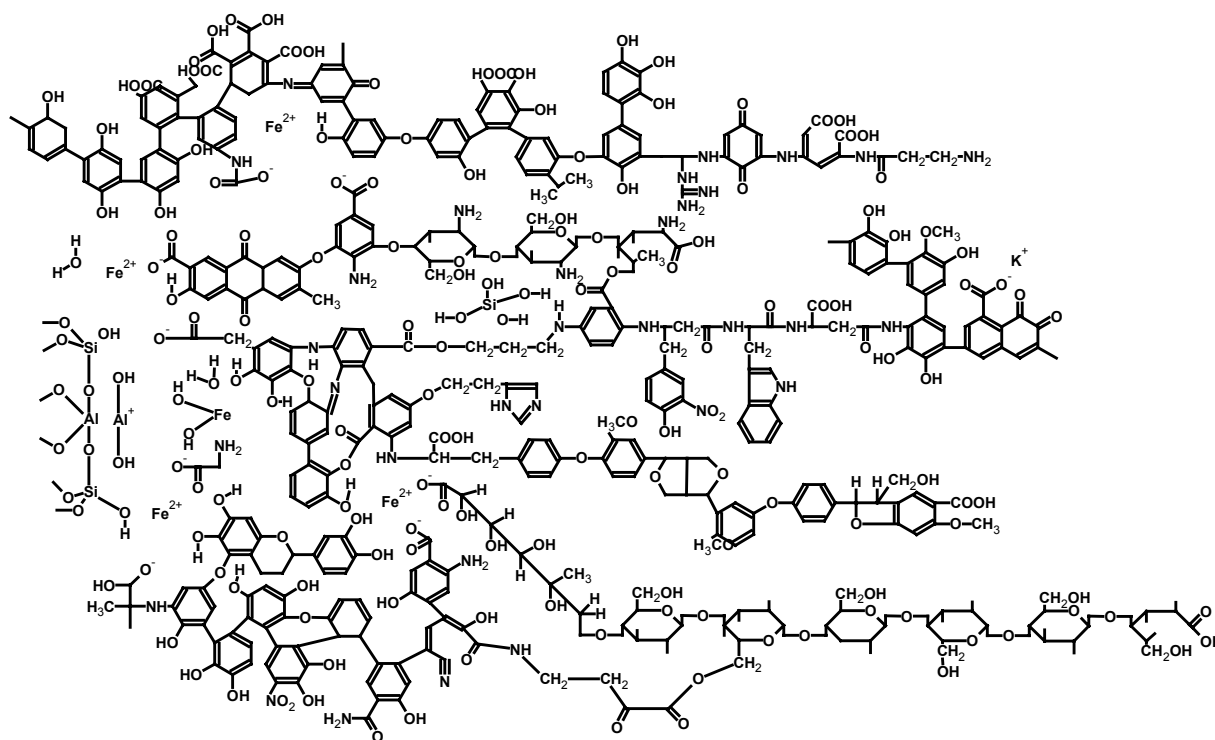


Рис. 1. Гипотетический фрагмент молекулы ГК почв (по Кляйнхемпелю [7]).

Наличие большого количества функциональных групп в составе как ароматического каркаса, так и алифатической периферии, обеспечивает высокую комплексообразующую способность ГВ и их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Благодаря этому ГВ оказывают значительное влияние на поведение тяжелых металлов и органических загрязняющих веществ в почвенных и водных системах. Для понимания закономерностей комплексообразующих и окислительно-восстановительных взаимодействий с участием ГВ следующая глава будет посвящена характеристике функционально-группового состава ГВ.

1.2. Функциональный состав гуминовых веществ

Кислородсодержащие группы. Кислород входит как в каркасную, так и периферийную части молекулярного ансамбля ГВ, составляя от 20 до 35 % масс. В ароматической части он находится преимущественно в составе карбоксильных и гидроксильных групп, в периферийной части – в углеводных фрагментах [17]. Обобщенные сведения о распределении кислорода по различным функциональным группам в ГВ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение кислорода между функциональными группами в ГФК почв

по данным [4, 6, 13]

Общее содержание кислорода,	COOH	C _{Ar} OH	C _{Alk} OH	C=O	Учтенный кислород,
%	% кислорода				%
Почвенные гуминовые кислоты					
37.2	24	33	10	8	75
36.8	26	25	15	7	74
35.4	18	38	13	4	73
Почвенные фульвокислоты					
47.3	58	19	12	6	95
44.8	65	12	13	9	99
47.7	61	9	16	4	90

Как видно из табл. 2, около 75% кислорода в ГК и около 95% – в ФК распределено между четырьмя основными типами функциональных групп: карбоксильными, фенольными и спиртовыми гидроксильными, и карбонильными, причем вклад этих групп в общее содержание кислорода различен для ГК и ФК. Вышеперечисленные функциональные группы (в первую очередь, карбоксильные и фенольные), вносят определяющий вклад в комплексообразующую способность гумусовых кислот по отношению к тяжелым металлам.

Азотсодержащие группы. Содержание азота в ГФК составляет 1-5% (табл. 1). Часть азота (40-60% [8, 18]) входит в состав каркасной части. Остальной азот находится в составе периферической части. По данным, опубликованном в обзоре [18], азот периферической части распределяется следующим образом: 20-45% входит в состав аминокислотных остатков, 2-8% – в состав аминсахаров, 8-15% присутствует в виде солей аммония, до 20% – в виде неустановленных фрагментов. При этом азот каркасной части ГФК находится в составе следующих групп: -NH₂- группы, связанные с ароматическими кольцами; -NH- и =N- группы в открытых цепях; индольные, пиррольные и пиридиновые кольца; мостиковые NR- группы, связывающие хинонные кольца; аминокислоты, связанные с ароматическими ядрами через атом азота.

Из приведенных фрагментов алифатические амины, аминокислоты и гетероциклы способны образовывать комплексные соединения с металлами. Таким образом, указанные группы, наряду с кислородсодержащими, могут влиять на реакционную способность ГФК по отношению к металлам.

Серусодержащие группы. Согласно публикации, посвященной данной проблеме [19], распределение серы в торфяных гумусовых кислотах можно представить следующим образом (в % от общей сеты): 8-12% – лабильные сульфонатные группы, 3-6% – аминокислоты, 4-19% – эфиры серной кислоты, 54-70% – тиолы, S-гетероциклы, стабильные сульфаты, 3-23% – алифатические сульфиды.

Хинонные и семихинонные фрагменты. Методом ЭПР показано, что содержание неспаренных электронов в ГФК составляет $(0.1-40) \cdot 10^{16}$ спин/г [20]. Присутствие данных групп обуславливает возможность протекания реакций с участием ГФК по свободнорадикальному механизму, в частности, восстановление ионов металлов и декарбоксилирование отдельных фрагментов ГФК. Окислительно-восстановительные переходы хинонных, семихинонных и гидрохинонных фрагментов определяют окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ [21].

1.3. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ

Окислительно-восстановительным реакциям ГВ посвящено большое количество публикаций. При этом сообщается, что ГВ способны как окислять элементы в низких степенях окисления (например, Cu(I), Sn(II)) [22], так и восстанавливать элементы в высоких

степенях окисления – Fe(III), Mn(IV), V(V), Hg(II), Pu(V, VI), U(VI), Cr(VI), I₂ и др. [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Фундаментальными параметрами, определяющими поведение ГВ в окислительно-восстановительных реакциях, являются стандартный (либо формальный) электродный потенциал и окислительно-восстановительная емкость. В отличие от стандартного, формальный электродный потенциал (${}^F E_H^\circ$) напрямую связан с электродвижущей силой (эдс) электрохимической ячейки, включая в себя действие различных факторов, характерных для конкретных условий [30]. Поэтому использование ${}^F E_H^\circ$ в качестве характеристики электрохимических свойств ГВ приводит к более адекватному прогнозу их окислительно-восстановительного поведения в природных условиях. При использовании ${}^F E_H^\circ$ не требуется поправок на ионную силу, на распределение вещества по формам или на явления переноса. Согласно уравнению Нернста, эдс электрохимической ячейки для ГВ с хлорсеребряным электродом сравнения можно записать следующим образом:

$$\text{эдс}_{\text{х.я.}} = {}^F E_H^\circ \cdot (\text{ГВ}_{\text{ок.}}/\text{ГВ}_{\text{восст.}}) - (q/n) \cdot 0,05916 \cdot \text{pH} - E_H^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) \quad (1)$$

где q/n – количество молей перенесенных протонов на 1 моль электронов, переданных в ходе окисления, 1 молю редокс-активных центров ГВ. q/n можно рассчитать по формуле:

$$-q/n = \Delta \text{эдс} / (0,05916 \cdot \Delta \text{pH}) \quad (2)$$

Из уравнения (1) следует, что эдс химической ячейки линейно зависит от pH. Следовательно, экстраполяцией данных, полученных при различных значениях pH, можно определить величину формального потенциала ГВ ${}^F E_H^\circ(\text{ГВ}_{\text{ок.}}/\text{ГВ}_{\text{восст.}})$ [28].

Значения формального электродного потенциала ГК, приводимое различными авторами, варьируют от +0,328 В [31] до +0,70 В [32]. При этом абсолютные значения электродного потенциала зависят как от метода определения, так и от природы исследованных ГК [12]. Используя набор редокс-индикаторов, в работе [12] установлено, что значение окислительно-восстановительного потенциала лежит в пределах 0,15-0,45 В. Однако при этом не указана величина pH, при которой получена данная оценка. Авторами данной работы лишь отмечено, что при экстраполяции данных на значение pH равное 0, величина формального потенциала получается близкой к 0,70 В, что соответствует данным, приведенным в работе [32]. Остерберг и Ширшова [33], измеряя эдс электрохимической ячейки для почвенных ГК при постепенном изменении pH, определили значение ${}^F E_H^\circ$ равным 0,528 В. В одной из последних работ [28] полученное значение формального потенциала для почвенных ГК составило 0,780 В, для ГК торфа – 0,794 В, а для речных ГК – 0,760 В. Для ФК

сообщается значение $F_{E_H}^{\circ}$ равное 0,5 В. Согласно [34] величина формального потенциала синтетических ГВ, полученных окислительной полимеризацией гидрохинона, равна 0,665 В.

Найденные в литературе значения параметра q/n варьируют от 20,0 [28] до 44 мВ/(единица рН) [33].

Еще одной важной электрохимической характеристикой ГВ является окислительно-восстановительная емкость, которая определяется как количество окислителя (или восстановителя), восстанавливаемое (или окисляемое) при взаимодействии с ГВ, нормированное на их массу. Приводимые в литературе значения окислительно-восстановительной емкости варьируют в широких пределах (от 0 до 11,5 моль/кг) [28, 35] и зависят не только от природы ГВ, но и от природы окислителя (либо восстановителя), взаимодействующего с ГВ, и кислотности среды. Чем больше разница между стандартными электродными потенциалами ГВ и вещества, вступающего с ними в окислительно-восстановительную реакцию, тем больше получаемое значение окислительно-восстановительной емкости. Это связано с тем, что в ГВ имеется набор редокс-активных структурных фрагментов, отличающихся по значению электродного потенциала [28]. Окислительно-восстановительная емкость сильно зависит от кислотности среды, возрастая с увеличением значения рН [28, 35].

В работе [36] показано, что фракция ГВ, обогащенная фенольными гидроксилами, обладает большей окислительно-восстановительной емкостью, нежели фракция, обогащенная углеводной периферией. Авторы работы [28] расположили ГВ различного происхождения по их окислительно-восстановительной емкости в следующий ряд: речные ГВ (6,5 моль/кг при рН 5, 11,5 моль/кг при рН 7) > торфяные ГВ (2,29 моль/кг при рН 5, 4,6 моль/кг при рН 7) > почвенные ГВ (1,09 моль/кг при рН 5, 3,3 моль/кг при рН 7). Синтетические ГВ, полученные окислительной полимеризацией гидрохинона, обладают заведомо большей окислительно-восстановительной емкостью по сравнению с природными ГВ (3,0 – 7,0 моль/кг при рН 5, околоо 8,0 – 11,0 моль/кг при рН 7) [35].

Предполагается, что функциональными группами, ответственными за реакции переноса электрона с участием ГВ, являются хиноидные фрагменты, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) [37, 38, 39] (рис. 2).

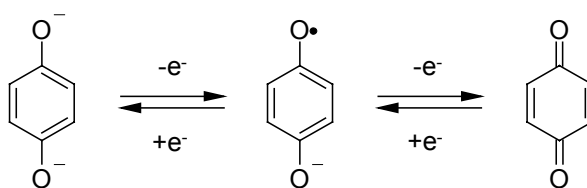


Рис. 2. Окислительно-восстановительное взаимодействие хинонов.

Авторы работы [38] обнаружили прямую зависимость между концентрацией свободных радикалов в ГВ и количеством восстанавливаемого ими Fe(III), используя спектроскопию ЭПР. В этой же работе было показано, что при микробном восстановлении количество свободных радикалов в ГВ увеличивается. С другой стороны, последние исследования [28] показывают, что количество хиноидных фрагментов, измеренное по концентрации свободных радикалов, учитывает лишь небольшую часть структурных фрагментов ГВ, ответственных за передачу электронов при восстановлении Fe(III) или I₂, хотя и хорошо коррелирует с окислительно-восстановительной емкостью. Поэтому авторы работы [28] выдвинули предположение, что в реакции переноса электрона могут вовлекаться и гуминовые комплексы переходных металлов, в частности, пара Fe(III)/Fe(II). Можно предположить, что в реальности окислительно-восстановительные свойства ГВ обусловлены как хиноидными структурами, так и комплексами переходных металлов с ГВ.

Помимо хиноидных фрагментов и комплексов переходных металлов, вклад в окислительно-восстановительную емкость могут вносить и фенольные фрагменты, которые могут окисляться до феноксильных радикалов. Такое предположение выдвинуто в работе [35] на основании схожести зависимостей окислительно-восстановительной емкости от pH, полученных для фенола и природных ГВ.

Наиболее полно охарактеризовать электрохимические свойства ГВ позволяет циклическая вольт-амперометрия (ЦВА) [39]. Авторами данной работы были получены циклические вольт-амперограммы (ЦВАГ) в ДМСО для ряда ГВ, их фракций и некоторых природных хинонов, использованных для моделирования свойств ГВ. В работе исследовали растворенные органические вещества (РОВ) заболоченных территорий, как нефракционированные, так и фракции, обогащенные фенольными фенольными и углеводными фрагментами, стандартные ФК, почвенные ГК и торфяные ФК, полученные у Международного Гуминового Общества, озерные, речные и морские ФК, а также ГК фирмы Aldrich. В качестве модельных хинонов были использованы юглон (1), лавсон (2), антрахинон-2,6-дисульфат (3), менадион (4), менахинон-4 (5), убихинон-5 (6) (рис. 3).

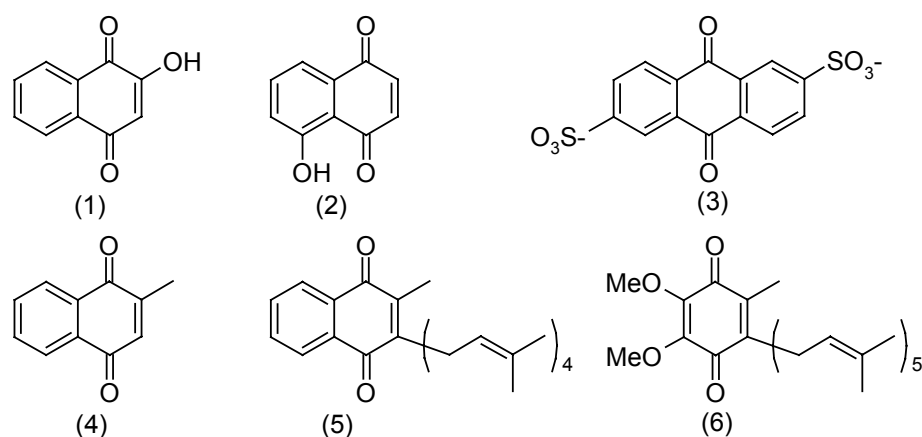


Рис. 3. Хиноны, используемые в качестве моделей ГВ [39].

Результаты проведенных исследований позволили разделить исследованные ГВ по электрохимическим свойствам на 5 групп. В первую группу вошла фракция РОВ природных вод, обогащенная фенольными фрагментами и карбонильными группами, поведение которой было весьма сходно с модельными хинонами. ЦВАГ данной фракции, как и модельных хинонов, характеризовалась наличием двух отчетливых пар пиков, соответствующих двум последовательным квазиравновесным одноэлектронным переносам. В первую группу вошли также ФК торфа, но их ЦВАГ были менее характеристическими.

Вторую группу составили ГК торфа и озерные ФК, ЦВАГ которых содержали одну отчетливую пару пиков. В третью группу вошли речные ФК, ЦВАГ которых имели один четкий катодный пик. К четвертой группе были отнесены нефракционированные ГВ, которые проявляли редокс-активность, но их ЦВАГ не имели характеристических пиков. Пятую группу составили ГК Aldrich, которые не проявляли видимой окислительно-восстановительной активности.

Авторы работы [39] показали, что повышенной окислительно-восстановительной активностью обладают фракционированные ГВ, обогащенные фенольными фрагментами, и не нашли значимой корреляции между окислительно-восстановительной активностью ГВ и содержанием переходных металлов в них.

Сочетание окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств ГВ очень важно с геохимической точки зрения. ГВ восстанавливают тяжелые металлы из высоких степеней окисления, присутствующие в анионной форме, переводя их в катионную форму, которая затем прочно связывается с ГВ за счет комплексообразования [22]. Приведенные выше литературные данные о составе, структуре и свойствах ГВ показывают,

что хиноидные фрагменты могут выполнять двойную роль: с одной стороны, за счет переходов гидрохинон – семихинон – хинон они обеспечивают окислительно-восстановительную активность ГВ; с другой стороны, за счет фенольных гидроксильных групп происходит связывание катионов металлов. Следовательно, обогащение ГВ хиноидными фрагментами может способствовать как увеличению их окислительно-восстановительной емкости, так и возрастанию количества металлсвязывающих центров. В связи с вышеизложенным, следующий раздел будет посвящен методам обогащения ГВ хиноидными фрагментами.

1.4. Реакции окисления гуминовых веществ и фенолов

Из данных по функционально-групповому составу ГВ (раздел 1.2) следует, что фенольные фрагменты являются одним из основных структурных звеньев ГВ. Поэтому прямым методом получения ГВ, обогащенных хинонными фрагментами, может быть мягкое окисление, направленное на конверсию фенолов в хиноны. В то же время основной целью методов окисления ГВ, описанных в литературе, является не получение функциональных производных, а изучение строения ГВ [11, 40]. При этом окисление ГВ сопровождается деструкцией различной степени и обогащением их структуры карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами. Затем путем идентификации экспериментально полученных продуктов окисления и определения их количеств проводят ретросинтез для установления структуры ГВ.

1.4.1. Окислительная деструкция гуминовых веществ

К наиболее широко используемым методам окисления ГВ относятся реакции с перманганат-ионом (в воде или в органических растворителях (CH_2Cl_2), в присутствии краун-эфира или без него), гипохлоритом, оксидом меди (I), нитробензолом, перекисью водорода, надуксусной кислотой, азотной кислотой, кроме того, применяют щелочной гидролиз и окисление с помощью УФ-излучения [41].

Для защиты легко окисляемых функциональных групп [41] и предотвращения поликонденсации в процессе окисления вводят стадии метилирования [41]. В качестве метилирующих агентов используют оксид серебра (I) с метилиодидом, диметилсульфат с карбонатом натрия в ацетоне и наиболее часто – диазометан. После обработки диазометаном

увеличивается содержание азота в ГВ вследствие образования азотистых гетероциклов [41], что нужно иметь в виду при интерпретации полученных результатов.

Продуктами окислительной деструкции ГВ являются ароматические соединения с различным числом заместителей (-COOH, -OH, -OMe, -CHO группы и др.), а также алифатические кислоты, дикислоты, спирты с длиной цепи C1-C15 [41]. Степень деструкции сильно зависит от выбора условий окисления. Так, например, при проведении окисления ГВ перманганатом калия в водной щелочной среде выход продуктов окисления составил 10 % от массы начального образца. Предварительное метилирование образца при соблюдении тех же условий позволило повысить выход продуктов реакции до 20 %, а предварительное метилирование и проведение реакции со смесью перманганат-18-краун-6 в органическом растворителе (CH₂Cl₂) – до 70% [41]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что проведение мягкого окисления позволяет увеличивать количество кислородсодержащих групп в ГВ, не приводя к их полной деструкции.

К методам мягкого окисления ГВ можно отнести и озонирование. Озон широко применяется для окисления углей, позволяя переводить в растворимое состояние до 90% углерода органической массы углей [42]. В результате озонирования из ГВ угля получают продукты, содержащие от 10 до 30 атомов углерода – в основном, ароматические соединения, замещенные карбоксильными группами. [43].

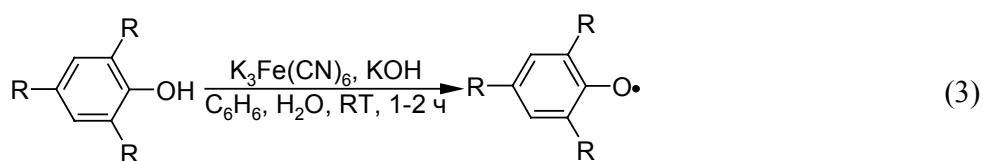
Приведенные данные показывают, что методы окислительной деструкции и озонирования нельзя отнести к методам направленной модификации ГВ. Жесткая окислительная деструкция приводит к набору низкомолекулярных веществ без сохранения исходной макромолекулярной структуры ГВ. В свою очередь, озонирование как вариант мягкого окисления может проходить без разрушения углеродного скелета ГВ, но набор реакций, сопровождающих процесс озонирования, весьма широк, что приводит к трудно предсказуемым изменениям структурно-группового состава ГВ. Направленное обогащение структуры ГВ хиноидными фрагментами можно осуществить конверсией фенольных структурных единиц в хиноны, которая осуществляется методами гидроксирования.

1.4.2. Окисление фенолов

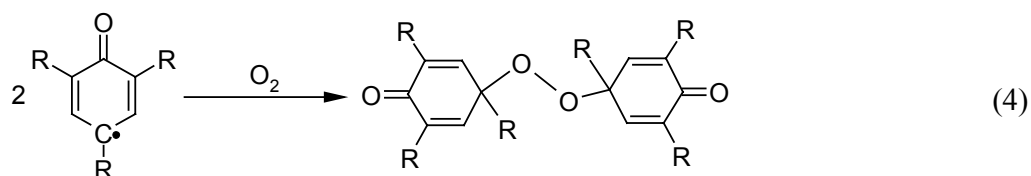
Окисление фенолов относится к числу сложных, многостадийных процессов, механизм которых мало изучен. Очевидно лишь то, что механизм окисления может сильно меняться в зависимости от природы одно- или двухэлектронного окислителя.

Действие окислителей на фенолы может приводить к димеризации с образованием связей С-С между орто- и пара-положениями исходных молекул, окислению до свободных радикалов, гидроксированию в ароматическое кольцо и, главным образом, окислению в хиноны [44]. Последние можно легко перевести в продукты гидроксирования с помощью самых разнообразных восстановителей.

Одноэлектронное окисление орто- и пара- замещенных фенолов, приводит в инертной атмосфере к образованию феноксильных радикалов [45]:



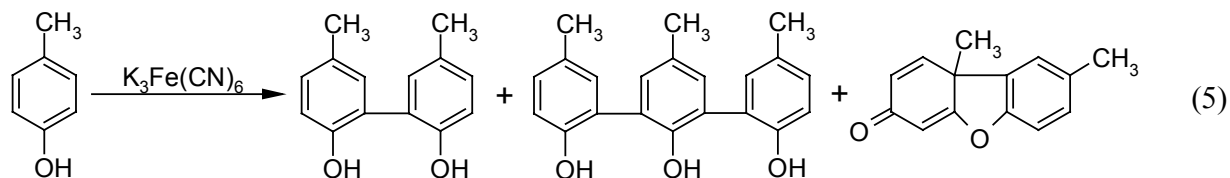
На воздухе феноксильные радикалы образуют пероксиды по следующей реакции:

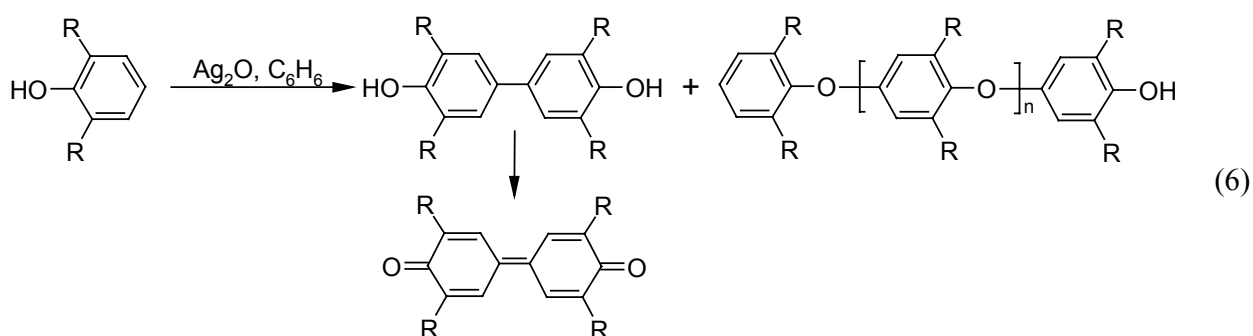


где R – трет-бутил

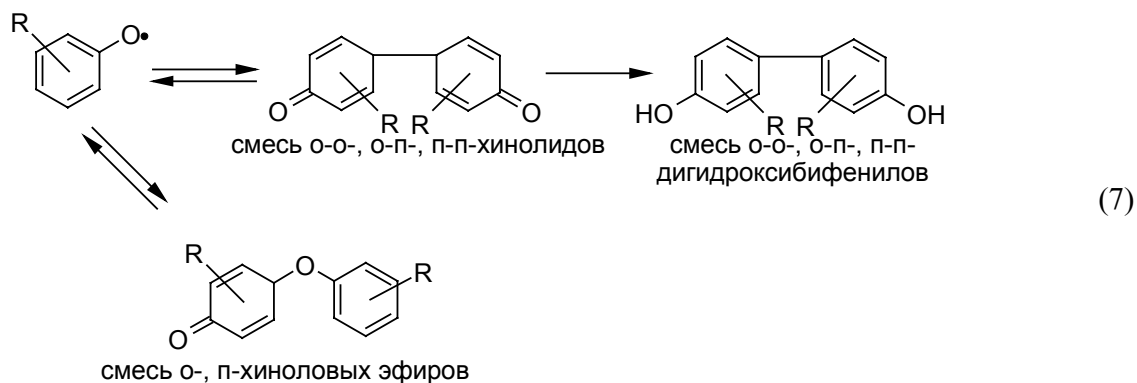
Помимо действия гексацианоферрата калия, образование феноксильных радикалов происходит при окислении пространственно-затрудненных фенолов диоксидом свинца PbO₂, оксидом серебра, солью Фреми или другими одноэлектронными окислителями в индифферентной среде, а также в результате электрохимического окисления.

При наличии в фенолах незамещенных или замещенных фенильными или алкоксильными группами орто- и пара-положений, те же одноэлектронные окислители приводят к их димеризации и полимеризации по приведенным ниже реакциям [46].



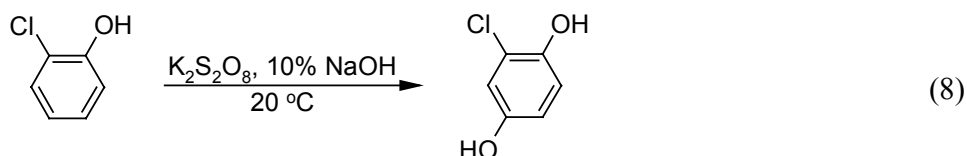


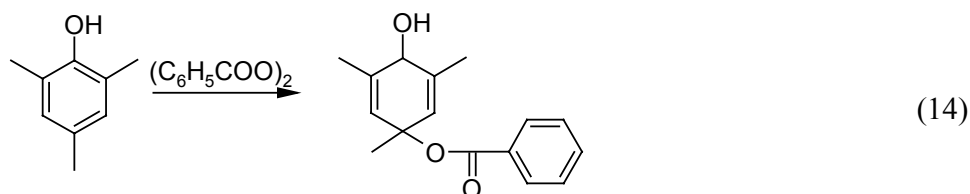
При этом процесс может проходить как с образованием С-С связей между орто-орто-, орто-пара- и пара-пара-положениями исходных радикалов, так и с образованием С-О связей между атомом кислорода одного радикала и орто- или пара-положением другой радикальной частицы.



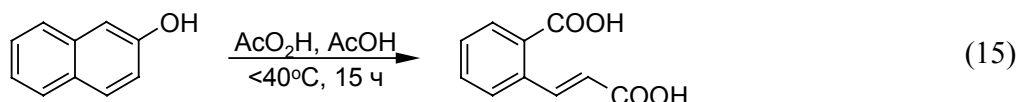
Эти реакции следует учитывать при гидроксировании ГВ, так как большинство фенольных фрагментов в их структуре можно рассматривать как высоко замещенные, т.е. их окисление может завершиться стадией образования фенокисильного радикала.

Окислители, способные легко отдавать кислород: пероксид водорода или ОН-радикал (реактив Фентона), органические пероксиды, йодная кислота (HIO_4), персульфаты, тетраацетат свинца и нитрозодисульфат калия (соль Фреми - $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{NO}^\bullet$), окисляют фенолы с образованием о- и п-хинонов, а также вызывают их полимеризацию. Наибольшее препаративное значение среди перечисленных реагентов имеют персульфат калия (реакция Эльбса) [44], и нитрозодисульфат калия (реакция Тойбера), реакции с участием которых приведены ниже [46, 47].





Органические пероксикислоты окисляют фенолы и орто-дигидроксиароматические соединения с разрывом кольца и образованием дикарбоновых кислот [44]:



Подводя итог рассмотрению методов окисления фенолов в контексте их применения для гидроксирования ГВ, следует отметить перспективность использования реагентов, которые позволяют проводить реакцию в щелочной среде, а именно: персульфата калия, нитрозодисульфата калия и реактива Фентона. Это дает возможность работать с полностью растворенной формой ГВ, т.е. в гомогенной среде. Вторым условием при выборе окислителя является отсутствие побочных реакций, приводящих к образованию веществ, трудно отделимых от ГВ. В противном случае могут искажаться данные по элементному составу, строению и окислительно-восстановительным свойствам ГВ.

1.5. Получение хиноидно-обогащенных полимеров

Для направленной модификации ГВ с целью обогащения их структуры хиноидными фрагментами можно использовать два принципиально различных подхода. Первый подход заключается в формировании необходимых структурных единиц на основе уже имеющихся в структуре ГВ фенольных фрагментов. В основе подхода лежат реакции гидроксирования фенолов, о которых было сказано выше в главе, посвященной методам окисления фенолов. Во втором случае в структуру ГВ вводят уже готовые фрагменты, для чего можно использовать ряд методов, которые также будут описаны далее.

1.5.1. Окислительная полимеризация фенолов как способ получения синтетических гуминовых веществ

Окислительная полимеризация фенолов широко используется для получения синтетических ГВ [49, 50, 51, 52]. Она издавна привлекала исследователей простотой синтеза и сходством свойств получаемого продукта полимеризации с природными ГВ. При этом возможность варьирования условий синтеза позволяет контролировать свойства продукта

полимеризации. Это позволяет судить о путях формирования ГВ в окружающей среде и выявлять взаимосвязь между их структурой и свойствами.

В настоящее время не существует однозначного ответа на вопрос о механизмах формирования ГВ в окружающей среде. Существующие модели можно разделить на две группы. Первая включает в себя модели, которые предполагают образование биополимеров – предшественников ГВ – в ходе вторичного метаболизма. Их дальнейшая деградация при попадании в окружающую среду приводит к образованию ГВ. Вторую группу составляют модели, которые предполагают двухстадийный процесс образования ГВ: первый этап заключается в полном разложении биополимеров на простые мономеры, а второй – в их полимеризации с образованием высокомолекулярных темно-окрашенных соединений. Следует отметить, что оба предполагаемых пути образования ГВ не являются взаимоисключающими [53]. В обоих случаях образование полимера, как полагают, происходит в результате рекомбинации радикалов, образующихся при окислении замещенных фенолов и гидрохинонов [54, 55].

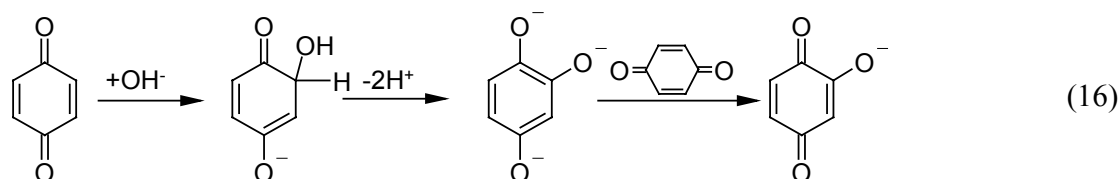
Первые попытки исследования темно-окрашенных продуктов, образующихся при окислении фенолов в щелочной среде, были предприняты еще в 20-х годах прошлого столетия. В качестве исходных мономеров использовали гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол и п-бензохинон. Свойства продуктов реакции сравнивали со свойствами ГВ, выделенных из почвы [56]. Брутто-формула, предложенная для получаемых соединений Эллером [56], соответствует полимерному гидрокси-п-бензохинону. Окисление фенолов в щелочной среде, направленное на получение синтетических ГВ, исследовалось рядом авторов и в более поздних работах [49, 50, 51, 52, 54]. При этом проводили как окисление на воздухе, так и с использованием окислителей (персульфат калия, оксид серебра(I), пероксид водорода) и различных ферментов [49].

В ходе окисления реакционная смесь вначале приобретает темно-красный оттенок, а затем становится темно-коричневой или черной в зависимости от использованной концентрации щелочи и строения исходного фенола. Синтетическими ГВ считают темно-коричневый продукт, выпадающий в осадок при подкислении реакционной смеси. Наибольший выход достигается при проведении реакции при pH 8-10. Очистку продукта реакции проводят путем его многократного растворения и переосаждения растворами щелочи и кислоты, за которыми следует диализ. Присутствие в реакционной смеси ионов переходных металлов – меди, железа, марганца, а также добавление диспергаторов ускоряют прохождение реакции [57].

В попытке воспроизвести природные условия образования ГВ, авторы [58] проводили полимеризацию гидрохинона в слабокислой или нейтральной среде с использованием кремниевых кислот в качестве катализатора. В этих условиях реакция проходила за несколько дней, а не нескольких часов, как это происходит при окислении в щелочной среде. При этом выход синтетических ГВ был очень незначительным. В природных условиях со слабокислой средой реакция полимеризации ускоряется ферментами, которые можно использовать и при синтезе ГВ *in vitro* [49].

Как показано выше, окисление гидрохинона сильно зависит от pH реакционного раствора. От значения pH также зависят последующие реакции первичных продуктов окисления. Так, при $\text{pH} < 6,9$ главным продуктом окисления гидрохинона является п-бензохинон, тогда как синтетические ГВ образуются, преимущественно, при $\text{pH} > 7,9$.

В работе [59] было показано, что первичными продуктами окисления гидрохинона, из которых в дальнейшем образуются синтетические ГВ, являются семихиноидные радикалы п-бензохинона и гидрокси-п-бензохинона, который образуется по реакции:



Это предположение подтверждается тем, что из реакционной смеси можно выделить продукты их рекомбинации: дифенилдихинон-2,5,2',5' (1), 4',4'-дигидрокси-дифенилдихинон-2,5,2',5' (2а, 2б) и 4-гидрокси-дифенилдихинон-2,5,2',5' (3) (рис. 4).

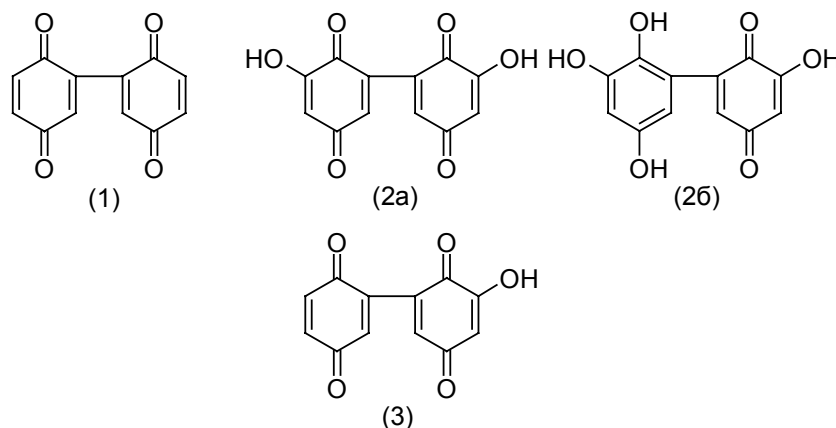


Рис. 4. Промежуточные продукты окислительной полимеризации гидрохинона.

В работах [60, 61] изучали реакции замещенных п-бензохинонов. Данные реакции представляют интерес, так как в ходе разрушения лигнина образуются фенолы с алкильными

боковыми цепями. Нелигниновые фенолы растительного происхождения и фенолы, синтезируемые бактериями, также высокозамещены и могут принимать участие в образовании ГВ. В качестве высокозамещенного модельного соединения для исследования процесса окисления был взят тимогидрохинон (1,4-дигидрокси-5-изопропил-2-метилбензол) [60].

Как и гидрохинон, тимогидрохинон в щелочной среде (pH 8-9) на воздухе образует темно-окрашенный продукт. В отличие от продукта окисления гидрохинона, продукт окисления тимогидрохинона растворим в эфире. Кроме того, в зависимости от положения введенного гидроксила, тимохинон образует два мономолекулярных продукта: 3,6-гидрокси-тимохинон, который образуется из 3-гидрокси-тимохинона, и димер 6-гидрокси-тимохинона [60]. 2,5-дитретбутил-гидрохинон при окислении в тех же условиях образует единственный продукт, 2,5-дитретбутил-п-бензохинон. С таким типом замещения не происходит ни введения дополнительной гидроксильной группы, ни димеризации [61].

В ходе окислительной полимеризации фенолов, а особенно при подкислении реакционной смеси, выделяется углекислый газ, при этом в реакционной смеси обнаруживают уксусную и щавелевую кислоту, что указывает на прохождение процессов расщепления бензольного кольца [62].

Таким образом, изучение образования синтетических ГВ, позволяет прояснить пути их формирования в природе, а также предложить общие пути модификации природных гуминовых веществ с сохранением их исходной структуры с использованием методов полимеризации, пригодных для фенолов.

1.5.2. Получение синтетических редокс-ионитов, содержащих хиноидные фрагменты

Синтетические редокс-иониты, или электроноинообменники, содержат группы, способные как к ионному обмену (как обычные ионообменные смолы), так и к обратимому окислительно-восстановительному превращению в растворах окислительно-восстановительных систем. Многие редокс-иониты (редокситы) содержат в своей структуре в качестве активного начала хиноидные фрагменты. Эти фрагменты могут вводиться либо в уже готовую полимерную матрицу, либо непосредственно при получении полимера.

К первой группе методов относится получение редокситов с помощью фенолформальдегидной конденсации фенола и гидрохинона в присутствии кислотных и щелочных катализаторов [63, 64, 65]. Фенол в данном случае необходим для образования трехмерной полимерной сетки и может быть заменен на свои гомологи, не содержащие

заместителей в орто- и пара-положениях, а также на другие соединения, способные к сшивке с участием формальдегида: меламина, мочевины, тиомочевина [64]. Гидрохинон может быть заменен на полиоксibenзолы (пирогаллол – 1,2,3-триоксибензол), многоядерные гидроксихиноны, такие как юглон (1), 2-оксиантрахинон (2), ализарин (3), нафтазарин (4) и др. [66] (рис. 5).

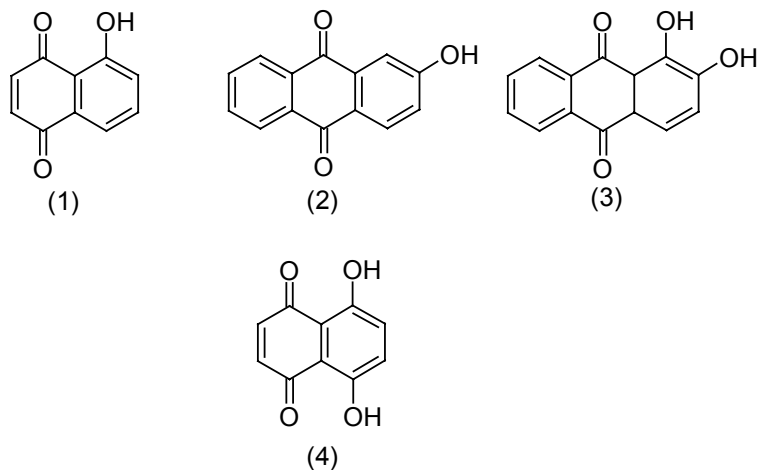


Рис. 5 Мономеры, используемые для получения редокс-полимеров методом фенолформальдегидной конденсации.

При термической полимеризации винилгидрохинона в вакууме, образуется редокс-полимер с низкой молекулярной массой. Для получения высокомолекулярных поливинилгидрохинона и поливинилпирокатехина чаще всего используются не сами винилгидрохинон или винилпирокатехин, а их производные: двухзамещенные сложные и простые эфиры, винилбензодиоксолы, винилбензодиоксаны и т.п. Полученные на основе производных полимеры гидролизуют с образованием конечного редокс-ионита [67, 68]. Большинство работ посвящено синтезу мономеров, на основе которых получают редокситы [66, 69, 70, 71].

Вторая группа методов основана на ковалентном присоединении хинонов к полимерной матрице. При этом в качестве исходного полимера чаще всего используют сополимер стирола с дивинилбензолом. Распространенными способами присоединения хинона являются непосредственное присоединение к бензольному кольцу полимерной матрицы и присоединение через метиленовый мостик [72].

Непосредственное присоединение хинона к бензольному кольцу осуществляется через диазотирование полимера и взаимодействие полученной полидиазотиевой соли с

гидрохиноном (рис. 6). Диазотирование осуществляется по стандартной методике. К недостаткам метода относится наличие неконтролируемого процесса сшивки полимера в ходе диазотирования [66, 73].

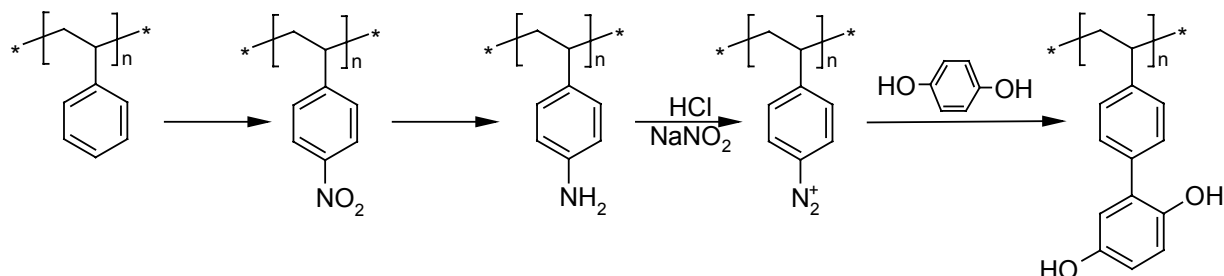


Рис. 6. Присоединение хиноидных фрагментов путем диазотирования сополимера стирола и дивинил-бензола.

Для присоединения гидрохинона через метиленовый мостик производят предварительное хлорметиловое полимер, которое осуществляется действием хлорметилового эфира (CH₃-O-CH₂Cl) в присутствии кислот Льюиса. При хлорметилровании также происходит сшивание полимера, причем количество образующихся в процессе сшивок обратно пропорционально изначально присутствующим в его структуре. Так, например, при обработке хлорметилирующими агентами полимера с линейной структурой идет, главным образом, его сшивание, с образованием нерастворимого сетчатого полимера [73, 74]. Хинойдные фрагменты присоединяются в виде хинонов, гидрохинонов и диалкил-эфиров гидрохинонов (рис. 7). В качестве катализаторов используют катализаторы реакции Фриделя-Крафтса - кислоты Льюиса. Наиболее часто из них применяют хлориды цинка, олова, алюминия и железа, а также фторид бора. Наиболее эффективным катализатором процесса является хлорид цинка [73].

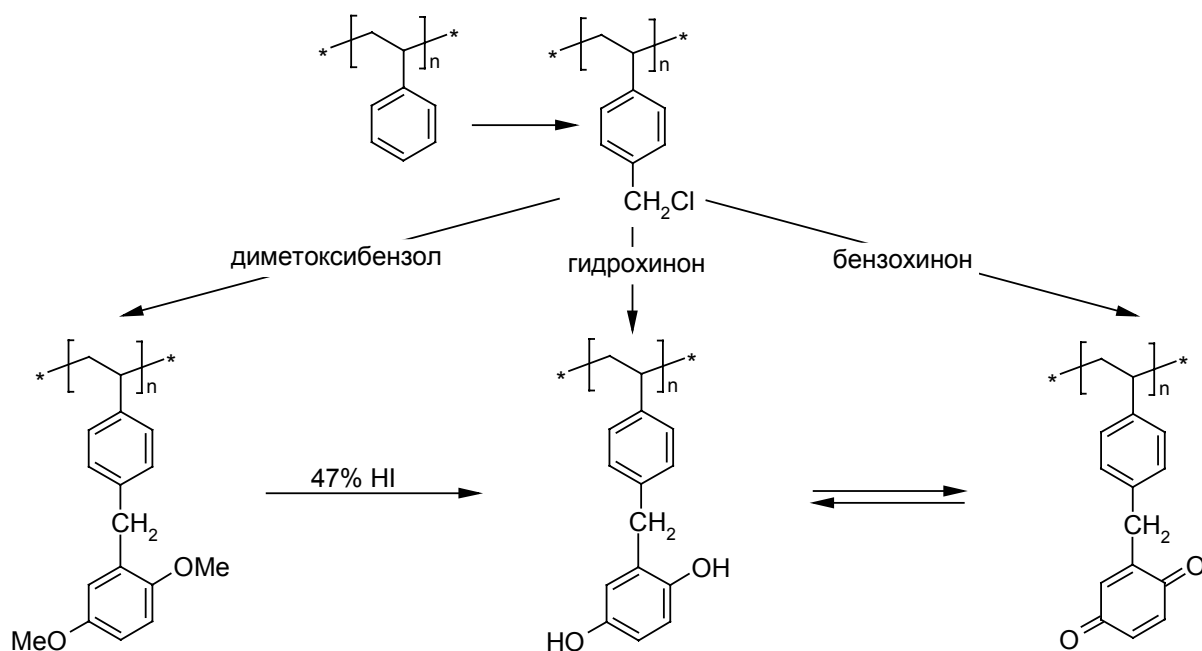


Рис. 7. Присоединение хиноидных фрагментов путем хлорметилирования.

В структуре с гидрохиноном, присоединенным непосредственно к бензольному кольцу полимерного звена, ароматические кольца располагаются на одной оси, что делает гидроксильную группу, расположенную в орто-положении к бифенильной связи стерически менее доступной, чем гидроксильная группа, находящаяся в мета положении. Наличие между бензольными кольцами метиленового мостика делает оба гидроксила одинаково доступными, что увеличивает реакционную способность полимера. Вторым недостатком структуры с непосредственно связанными ароматическими кольцами является стабилизация промежуточных семихинон-радикалов, образующихся при окислительно-восстановительном взаимодействии за счет сопряжения ароматических систем, что значительно снижает скорость процессов окисления-восстановления [72].

ГВ являются природной полимерной матрицей, содержащей в своей структуре ароматические кольца, доступные для химической модификации. Основным их отличием от синтетических полимеров являются нерегулярность строения и полифункциональность. Данные свойства ГВ накладывают определенные ограничения на методы их модификации, являясь источником побочных неконтролируемых реакций. Побочные процессы могут приводить к потере полифункциональности и значительным структурным изменениям ГВ, а, следовательно, и к потере их фундаментальных свойств: устойчивости в условиях окружающей среды и нетоксичности. Например, присутствие в структуре ГВ фенольных

фрагментов не позволяет применять при модификации диазотирование или хлорметилирование, так как введение диазо- или хлорметильных групп будет сопровождаться сшивкой макромолекул с образованием нерастворимых продуктов. В случае модификации ГВ эффективными могут быть методы фенолформальдегидной конденсации. Они позволяют проводить модификацию, не затрагивая функциональные группы ГВ, при этом к одному реакционному месту ГВ может присоединяться не только мономер (как в случаях, описанных выше), но и олигомерные структуры, что должно приводить к повышению эффективности модификации.

1.5.3. Фенолформальдегидная конденсация

Эффективным методом модификации полимеров является метод привитой сополимеризации, когда мономер полимеризуется в присутствии полимера. Такие методы модификации описаны не только для синтетических полимеров, но и для некоторых природных полимеров, например, лигнина, который является предшественником ГВ. Его модификацию осуществляют методом фенолформальдегидной конденсации [75, 76, 77].

В ходе фенолформальдегидной конденсации получают фенолформальдегидные смолы (ФФС), состав, структура и свойства которых определяются соотношением исходных реагентов, а также условиями протекания полимеризации (рН, тип и количество катализатора, температура и т.п.) [78, 79].

Исходными реагентами, как правило, служат собственно фенол и его алкил-производные (крезолы, ксиленолы и т.д.), имеющие два или три активных атома водорода в орто- или пара-положениях к гидроксильной группе. Иногда применяют дигидроксibenзолы (в частности, резорцин, гидрохинон), бисфенолы, фенолфталеин, функционально-замещенные фенолы, а также сложные фенолсодержащие смеси продуктов растительного происхождения (например, таннины, лигнины), продукты пиролиза каменного угля и сланцев [66, 76, 80].

Формальдегид вводят в реакцию чаще всего в виде водного раствора различной концентрации. Реже используют соединения, выделяющие CH_2O при термическом разложении или при воздействии других реагентов, - гексаметиленetetрамин, параформальдегид, триоксан, диоксолан [81].

Поликонденсация фенолов с CH_2O – сложный многостадийный экзотермический процесс, сопровождающийся выделением воды и(или) формальдегида.

Основные стадии образования ФФС:

- 1) взаимодействие CH_2O с фенольными ядрами по активным атомам водорода с образованием фенолов, содержащих гидроксиметильные (метилольные) группы;
- 2) конденсация этих групп между собой или с активными атомами водорода фенольных ядер с образованием метиленовых или диметиленоксидных мостиков.

Кислотные катализаторы ускоряют обе стадии процесса, а основные – только первую стадию, замедляя реакции конденсации [80]. В зависимости от числа активных атомов водорода в фенольном ядре, молярных соотношений исходных реагентов, скорости и глубины протекания реакции могут образовываться многообразные промежуточные и конечные продукты, различающиеся химическим составом и степенью полимеризации.

Промежуточные мономерные или олигомерные (линейные, разветвленные и циклические) продукты конденсации фенолов с CH_2O , образующиеся на начальных стадиях реакции при избытке CH_2O или на любых стадиях при его недостатке, называются исходными (неотвержденными) ФФС. Конечные продукты поликонденсации, образующиеся при избытке CH_2O , являются неплавкими и нерастворимыми густосетчатыми полимерами, и называются отвержденными ФФС.

Технология получения и переработки ФФС всегда двух- или многостадийная. На первых стадиях осуществляется синтез исходных смол, их химическая модификация или сочетание с другими материалами, а на последних стадиях – превращение в отвержденные густосетчатые полимеры. При этом реализуются два пути синтеза ФФС:

- 1) При молярном избытке CH_2O образуются реакционноспособные (термореактивные) метилолфенолы ($\text{HO-C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{OH)}_n$, $n=1-3$) и(или) олигомерные метилольные производные – резолы (рис. 8);
- 2) При недостатке CH_2O образуются производные, не содержащие метилольные группы, и не способные к дальнейшим реакциям поликонденсации без введения дополнительного количества CH_2O или других реакционноспособных веществ, – новолаки.

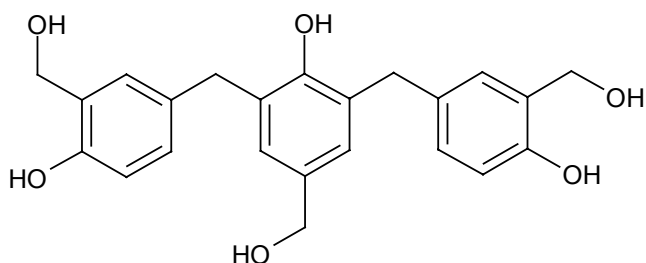


Рис. 8. Типичная олигомерная структура резольной смолы.

ФФС, полученные первым путем, называются резольными смолами или резолами. Их синтез осуществляют в водной среде при температуре около 100 °С в присутствии основных катализаторов (NaOH, Ba(OH)₂, аммиака, реже – карбоната Na или аминов), позволяющих прекращать реакции на промежуточных стадиях. Резолы имеют низкую молекулярную массу (средневесовая масса составляет около 300-700 Да) и способны к дальнейшей конденсации при нагревании до 130-200 °С или в присутствии кислотных катализаторов: 4-CH₃C₆H₄SO₃H, C₆H₅SO₃H и H₃PO₄, за счет присутствующих в их структуре метилольных групп. Реакции, происходящие при образовании резолов, представлены на рис. 9 [78,81].

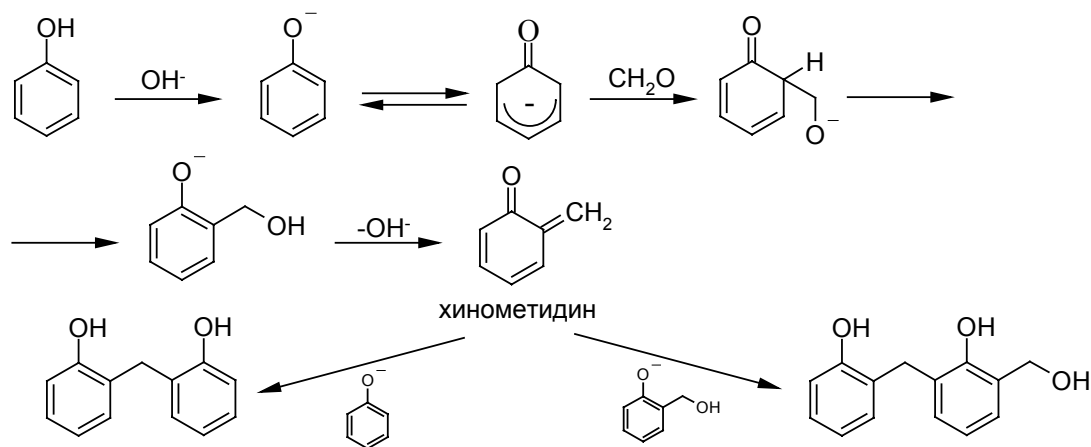


Рис. 9. Реакции образования резолов (замещение в пара-положение не показано в целях упрощения).

ФФС, полученные вторым путем, называют новолачными или термопластичными смолами. Их обычно синтезируют либо в водной среде в присутствии кислотных катализаторов: соляной, серной, фосфорной, толуол- или фенилсульфоновой кислот, реже – кислот Льюиса, либо проводят синтез в расплавах фенолов, используя вместо CH₂O его производные – параформ, гексаметиленetetрамин и др. По молекулярной массе новолаки превосходят резолы. Их средневесовая молекулярная масса обычно составляет 500 – 5000 Да. Отверждают новолаки при помощи гексаметилентетрамина, реже – параформа, а также изоцианатов, реагирующих с гидроксильными группами. При этом часто используют реакционноспособные (активные) растворители, например, фурфурол, фурфуриловый спирт, которые участвуют в процессах отверждения. Реакции образования новолаков представлены на рис. 10 [80, 81].

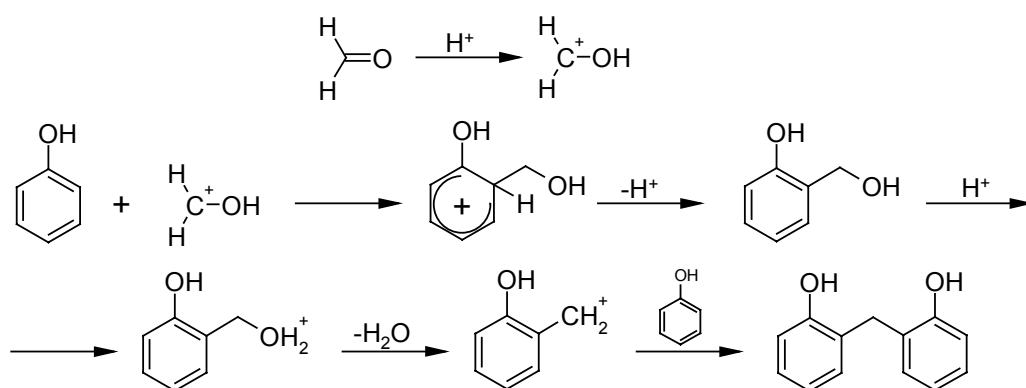


Рис. 10. Реакции образования новолаков (замещение в пара-положение не показано в целях упрощения).

Привитая сополиконденсация широко используется для модификации полимеров с целью придания им необходимых свойств. Из приведенных данных видно, что ГВ вполне могут участвовать в реакциях привитой сополиконденсации с фенолами за счет ароматических ядер, являющихся одним из основных структурных фрагментов их молекул.

Обзор литературы показал, что в настоящее время отсутствуют работы, посвященные получению гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами. При этом во многих публикациях сообщается о том, что именно количество хиноидных фрагментов определяет окислительно-восстановительную активность природных ГВ. Поэтому разработка способов получения хинон-обогащенных гуминовых производных и изучение их строения и окислительно-восстановительных свойств стало целью настоящей дипломной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и оборудование

Для растворения и осаждения ГК использовали концентрированные растворы КОН, NaOH и HCl, приготовленные из реактивов квалификации (чда), и 25% раствор аммиака.

Фосфатные буферы для синтезов и определения восстановительной емкости готовили из KH_2PO_4 (хч) и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (фарм).

Для синтеза соли Фреми использовали NaNO_2 (хч), Na_2SO_3 (хч), Cu (техн.), H_2SO_4 (хч), 25% раствор аммиака, KMnO_7 (чда), ледяную AcOH (хч), KCl (чда), MeOH (чда), ацетон (чда).

Для окисления по Эльбсу использовали $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (чда); для проведения реакции Фентона использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (хч) и аскорбиновую кислоту (фарм.) и 50,85% раствор H_2O_2 «осч». Для восстановления окисленных ГВ использовали Na_2SO_3 (хч).

Для фенолформальдегидной конденсации использовали гидрохинон (ч) и пирокатехин (ч), которые предварительно очищали возгонкой, и 35% раствор формалина (хч).

Для получения п-бензохинона использовали $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч).

Бескарбонатную воду для кальциево-ацетатного и баритового методов готовили кипячением дистиллированной воды в течение 1 часа. После кипячения воду хранили в сосуде, изолированном от атмосферного углекислого газа.

Для кальциево-ацетатного метода использовали $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (хч). Навеску $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворяли в 500 мл бескарбонатной дистиллированной воды для приготовления 0,25М раствора ацетата кальция. Полученный раствор имел pH 8. Раствор ацетата кальция хранили герметично закрытым в холодильнике ($\sim 5^\circ\text{C}$). Для титрования уксусной кислоты готовили стандартный раствор NaOH (0,02 М) из фиксаля.

Для баритового метода использовали BaO (хч). Навеску BaO растворяли в дистиллированной воде для приготовления насыщенного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\sim 0,2$ М). Полученный раствор оставляли на 2-3 дня для осаждения карбонатов, декантировали его с осадка и разбавляли бескарбонатной дистиллированной водой для приготовления рабочего раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с концентрацией $\sim 0,03$ М. Стандартный раствор HCl (0,100 М) готовили из фиксаля.

Для определения восстановительной емкости использовали $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (чда).

Для растворения препаратов при снятии ЯМР ^{13}C спектров использовали NaOD и D_2O изотопной чистоты 99+% фирмы Aldrich.

Для растворения твердых образцов ГК использовали ультразвуковую баню Sonogex super RK102H.

Элементный состав препаратов ГК определяли на элементном С, Н, N анализаторе фирмы Carlo Erba Strumentazione (Италия), модель – 1106.

Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра “662 Photometer” (Metrohm, Швейцария), оперирующего в видимой области (400-700 нм), оснащенного световодом и погружной кюветой с длиной оптического пути 1 см.

pH растворов измеряли с помощью pH-метра 713 pH Meter (Metrohm, Швейцария), оснащенного универсальным стеклянным электродом.

Центрифугирование проводили на центрифуге ОПн-8УХЛ4.2

Потенциометрическое титрование в Са-ацетатном и баритовом методе проводилось на автотитраторе Metrohm модели 716 DMS Titrino (Metrohm, Швейцария), оснащенный стеклянным электродом.

ИК-спектры регистрировали на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием IR-200, ThermoNicolet (США).

Исследование методом ЭПР проводили на радио-спектрометре ЭР1307 (Россия).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Aspect 3000 (Bruker, Германия).

2.2. Техника эксперимента

2.2.1. Выделение гуминовых кислот леонардита

Для получения ГК из коммерческого препарата “Powhumus”, навеску 50 г препарата растворяли в 5 л воды и оставляли на сутки для осаждения минеральной части. Затем раствор декантировали с осадка и подкисляли конц. HCl до pH 1-2. Осадок ГК отделяли центрифугированием, затем промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на СГ по AgNO₃. Промытый препарат диализовали против дистиллированной воды.

2.2.2. Методики гидроксирования и восстановления гуминовых кислот

Получение соли Фреми. В стакане на 800 мл в 40 мл дистиллированной воды растворяли 14 г NaNO₂. Помещали стакан в ледяную баню и добавляли в него 80 г льда дистиллированной воды. Параллельно готовили раствор KMnO₄ 5 г в 150 мл дистиллированной воды и охлаждали его до 0°C.

В 40 мл дист. воды растворяли 12 г Na_2SO_3 и насыщали полученный раствор до кислой реакции по индикаторной бумаге газообразным SO_2 , который получали по реакции конц. H_2SO_4 с металлической медью при нагревании. Полученный раствор NaHSO_3 приливали к раствору NaNO_2 в течение 1 минуты. Затем добавляли 8 мл ледяной AcOH . Через 3 минуты, когда раствор приобретал светло-коричневую окраску, к нему приливали 15 мл 25% NH_4OH . Затем к полученному раствору при перемешивании из капельной воронки в течение 5 минут прибавляли раствор KMnO_4 , при этом выпадал коричневый осадок MnO_2 . После добавления всего KMnO_4 реакционную смесь перемешивали еще в течение 2 минут. Затем реакционную смесь отфильтровывали от MnO_2 на воронке Бюхнера. В полученный фиолетовый раствор вливали 100 мл насыщенного KCl (34 г). Мгновенно выпадающие желтые кристаллы соли Фреми отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали смесью метанола с 25% аммиаком (75 мл MeOH + 5 мл NH_4OH), а затем ацетоном. Соль высушивали на воздухе, а затем в вакуумированном эксикаторе над CaO .

Окисление ГК солью Фреми. Навеску ГК (3 г) в Н-форме растворяли в 1 мл 25% аммиака и доводили объем смеси до 50 мл дистиллированной водой. Включали перемешивание и продолжали его до полного растворения ГК. рН полученной смеси доводили до ~7 растворами аммиака и соляной кислоты. Отдельно в 100 мл 0,3М раствора KH_2PO_4 (4,2 г KH_2PO_4) растворяли 10 г $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{NO}$ (30 ммоль + 10% избыток), и полученный раствор приливали к раствору ГК. Полученную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре.

Для выделения продукта реакции реакционную смесь подкисляли конц. HCl до рН~1, а затем промывали выпавшие в осадок ГК дистиллированной водой до начала пептизации путем многократного центрифугирования и декантации промывных вод. Полученный препарат диализовали в электродиализаторе до прекращения роста силы тока со временем. Затем препарат сушили на роторном испарителе при температуре не выше 60°C. Высушенный образец помещали в эксикатор над P_2O_5 не менее чем на 2-е суток.

Гидроксילирование по Эльбсу проводили по методике [82], предназначенной для гидроксילирования фенолов. Навеску ГК (3 г ~ 15 ммоль Ar-OH) в Н-форме растворяли в 50 мл 10%-ного раствора NaOH (5 г NaOH) и добавляли 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при интенсивном перемешивании в течение часа добавляли насыщенный раствор 4 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (15 ммоль). Температуру смеси поддерживали на уровне

20°C. После добавления всего персульфата, смесь оставляли на 12 часов. Продукт выделяли, как описано выше.

Гидроксилирование реагентом Фентона проводили по методике [83], предложенной для салициловой кислоты. Навеску ГК (3 г ~ 15 ммоль Ar-OH) в Н-форме растворяли в 1 мл 25% аммиака и доводили объем смеси до 100 мл дист. водой. В полученный раствор добавляли 0,028 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве воды с добавлением аскорбиновой кислоты (на кончике шпателя). К смеси добавляли 2 г 50,85% р-ра H_2O_2 и перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Продукт выделяли, как описано выше.

Восстановление окисленных препаратов. Навеску каждого из окисленных препаратов (1,5 г) в Н-форме растворяли в 1 мл 25% аммиака. Объем полученной смеси доводили дистиллированной водой до 50 мл, добавляли 2 г Na_2SO_3 (15 ммоль) и перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Очистку и выделение восстановленных препаратов проводили описанным ранее образом.

2.2.3. Методики сополиконденсации гуминовых кислот

Фенолформальдегидная сополиконденсация. Фенол формальдегидную конденсацию проводили по методике [84], описанной для фенола. В прибор, состоящий из трехгорлой колбы, обратного холодильника, механической мешалки и термометра помещали навеску (1 г) ГК, предварительно растворенную в точном объеме раствора NaOH известной концентрации, помещали в прибор, включали перемешивание и доводили объем полученного раствора ГК до 50 мл. Затем добавляли HCl в количестве, эквивалентном количеству NaOH, пошедшего на растворение ГК, для нейтрализации полученной смеси и перевода ГК в коллоидное состояние. К смеси добавляли необходимое количество гидрохинона или пирокатехина (100, 250 или 500 мг) и дигидрата щавелевой кислоты на кончике шпателя. Затем в реакционную смесь вносили 35% раствор формальдегида в соотношении 1г раствора (12 ммоль) на 15 ммоль фенольных гидроксидов. При этом полагалось, что в 1 г ГК содержится 5 ммоль фенольных гидроксидов. Смесь кипятили при перемешивании в течение часа, затем сушили на роторном испарителе при температуре 60°C. Полученный продукт перетирали и промывали дистиллированной водой путем многократного центрифугирования и декантации промывных вод. Отмытый препарат сушили на роторном испарителе при температуре 60°C. Высушенный образец помещали в эксикатор над P_2O_5 не менее, чем на 2-е суток.

Новолачные смолы гидрохинона и пирокатехина получали аналогичным образом. Фенол и формальдегид брали в молярном соотношении 1:0,8

Сополимеризация ГК с п-бензохиноном. Сополимеризацию ГК с п-бензохиноном проводили по методике [50], предназначенной для получения синтетических ГК из п-бензохинона.

Получение п-бензохинона. 15 г гидрохинона растворяли в 250 мл воды и добавляли 20 мл конц. H_2SO_4 . Готовили раствор 100 г $K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ в 150 мл воды. Растворы охлаждали до $5^\circ C$ и затем осторожно смешивали, следя чтобы смесь не разогревалась. Реакционную смесь оставляли на 30 минут. Продукт экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли на роторном испарителе, а п-бензохинон очищали возгонкой.

Готовили 0,1М раствор KH_2PO_4 (3,43 г на 250 мл) и доводили его pH до 8 твердым КОН. Навеску ГК (1 г) в Н-форме растворяли в минимальном количестве концентрированного раствора КОН и доводили объем смеси до 50 мл полученным раствором фосфата. К раствору ГК добавляли необходимое количество п-бензохинона (100, 250 или 500 мг). Полученную смесь перемешивали в течение семи часов при температуре $25^\circ C$. После завершения реакции реакцию смесь подкисляли конц. HCl до $pH \sim 1$ и центрифугировали. Полученный осадок промывали с использованием центрифуги и высушивали на роторном испарителе при температуре $60^\circ C$. Высушенный образец помещали в эксикатор над P_2O_5 не менее, чем на 2-е суток.

2.2.4. Методики исследования состава, строения и свойств гуминовых кислот

Методики проведения элементного анализа. Определение S проводили по методу Шенигера. Для проведения этого анализа использовалось визуальное титрование сульфат-иона солью бария в присутствии индикатора (хлорфосфоново III). Предварительно вся сера переводилась в форму сульфат-ионов путем сжигания образца в колбе с кислородом (продукты горения поглощали слабым раствором перекиси водорода).

Зольность препаратов определяли путем их сжигания при $950-1000^\circ C$ в течение часа.

Методика определения сильнокислотных групп Са-ацетатным методом. Для определения сильнокислотных групп в исходных препаратах и их сульфопроизводных использовали модифицированный Са-ацетатный метод [85].

Навеску твердого ГК~20 мг помещали в полипропиленовые центрифужные пробирки емкостью ~42 мл, добавляли 20 мл воды, растворяли в ультразвуковой бане в течение двух часов. Затем добавляли 20 мл рабочего раствора ацетата кальция с концентрацией около ~0,5М, герметично закрывали, встряхивали, перемешивали в течение 2 часов на электрической ротационной мешалке, переворачивающей сосуда, оставляли для полноты осаждения гуматов кальция на 24 часа в холодильнике (~5°C). Центрифугировали в течение 10 минут при 5 тыс. об./мин. Декантировали супернатант. Отбирали 10 мл и проводили потенциометрическое титрование выделившейся уксусной кислоты раствором NaOH точно установленной концентрации (0,02М) на автотитраторе. Для учета гидролиза Ca(OAc)₂ в условиях титрования проводили контрольное титрование раствора с указанной концентрацией Ca(OAc)₂, но в отсутствие ГК. Типичная кривая титрования приведена на рис. 11.

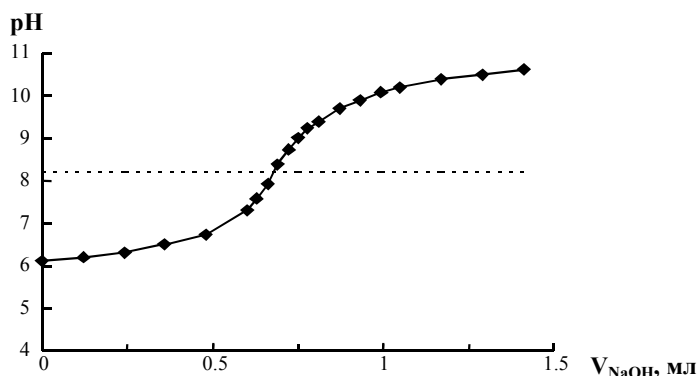


Рис. 11. Типичная кривая титрования уксусной кислоты для Ca-ацетатного метода.

Точку перегиба определяли с помощью предусмотренного алгоритма автотитратора. Содержание сильнокислотных групп в образцах гумусовых кислот и их производных (ммоль/г) рассчитывали по следующей формуле [9]:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_0) \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_A} \cdot 100 \quad (17)$$

V_{NaOH} – объем щелочи, пошедшей на титрование выделившейся AcOH, мл;

V_0 – объем щелочи, пошедший на титрование Ca(AcO)₂ в холостом опыте, мл;

V_A – объем аликвоты, мл;

C_{NaOH} – концентрация щелочи, моль/л;

C_{COOH} – содержание COOH-групп в твердом препарате ГК, ммоль/г.

Методика определения общей кислотности баритовым методом. Для определения общего содержания кислотных групп в исходном препарате ГК и полученных производных использовали модифицированный баритовый метод [85].

Аликвоту раствора ГК (20 мл), содержащую 20 мг твердого вещества, помещали в полипропиленовые центрифужные пробирки емкостью ~42 мл, растворяли в ультразвуковой бане, добавляли 20 мл рабочего раствора Ва(ОН)₂ с концентрацией ~0,03М, герметично закрывали, перемешивали в течение 2 часов на электрической мешалке, переворачивающей сосуда, и оставляли для полноты осаждения гуматов бария на 24 часа при комнатной температуре. Затем центрифугировали растворы в течение 5 минут при 8 тыс. об./мин, супернатант декантировали, и отбирали аликвотную часть раствора (10 мл). Титрование избытка Ва(ОН)₂ проводили 0,1М стандартным раствором НСl с помощью микробюретки. Точку эквивалентности определяли по изменению окраски фенолфталеина. Параллельно проводили холостое определение для аликвоты дистиллированной воды, в которую вносили такое же количество Ва(ОН)₂. Общее содержание кислотных групп рассчитывали согласно [9] по формуле (18).

$$T_A = \frac{(V_0 - V_{HCl}) \cdot C_{HCl}}{m} \quad (18)$$

где:

T_A – общая кислотность, ммоль/г;

V₀ – объем НСl, израсходованный на титрование холостого раствора, мл;

V_{НСl} – объем НСl, израсходованный на титрование образца, мл;

C_{НСl} – концентрация НСl; ммоль/мл;

m – масса твердого вещества ГК в аликвоте, г.

Методика проведения ЯМР экспериментов. Спектры ¹³С ГК регистрировали в 5-мм ЯМР-ампуле на приборе Bruker Aspect 3000 при рабочей частоте 100 МГц. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0,6 с, интервал между импульсами (T_d) 8 с, при ширине импульса 90°, длительность накопления спектра 72 часа. При регистрации был использован внешний стандарт MeOH/D₂O (δ = 49,0 м.д.). Навеску препарата 50-70 мг растворяли в 0,7 мл 0,3 М NaOD. Фурье-преобразование выполнялось с предварительным экспоненциальным взвешиванием сигнала ССИ с константой времени, эквивалентной уширению линий 35 Гц. Регистрацию спектров проводила Перминова И.В. в Институте Экологической Химии (GSF, Германия).

Методика проведения ЭПР экспериментов. Исследование препаратов методом ЭПР проводили на радио-спектрометре ЭР1307 (Россия) с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Количество спинов определяли двойным интегрированием спектров с использованием ПК. В качестве эталона сравнения был использован образец сахарного угля с концентрацией спинов $0,92 \cdot 10^{16}$ спин/г. Спектры ЭПР были получены и обработаны доцентом кафедры ВМС Голубевым В.Б.

Методика регистрации ИК-спектров. Регистрацию ИК-спектров препаратов проводили в таблетках КВг с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 64. Спектры были получены доцентом кафедры органической химии Тарасевичем Б.Н.

Методика определения восстановительной емкости ГВ. Восстановительную емкость нативных и модифицированных препаратов ГВ определяли по методике [35]. Все растворы, используемые для определения, готовили на 0,07 М фосфатном буфере с pH 6, через который для удаления кислорода в течение 30 минут пропускали азот. Для проведения определений использовали растворы ГК с концентрацией 100 мг/л, которые готовили растворением точной навески препарата в минимальном количестве концентрированной щелочи с последующим доведением объема раствора фосфатным буфером. 0,5 ммоль/л раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ готовили по навеске. Из полученных растворов и буфера в пластиковых емкостях на 20 мл готовили: раствор А с концентрацией ГК 50 мг/л и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,25 ммоль/л; холостой раствор Б с концентрацией $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,25 ммоль/л; и холостой раствор В с концентрацией ГК 50 мг/л. Растворы хорошо перемешивали и оставляли в темном месте на 24 часа при комнатной температуре. Затем измеряли оптическую плотность всех растворов при длине волны 420 нм, которая соответствует максимуму поглощения феррицианида (см. рис. 12). Уменьшение оптической плотности ΔA , обусловленное восстановлением $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, вычисляли по формуле:

$$\Delta A = A(\text{Б}) + A(\text{В}) - A(\text{А}) \quad (19)$$

где $A(\text{А})$, $A(\text{Б})$, $A(\text{В})$ – оптическая плотность растворов А, Б и В.

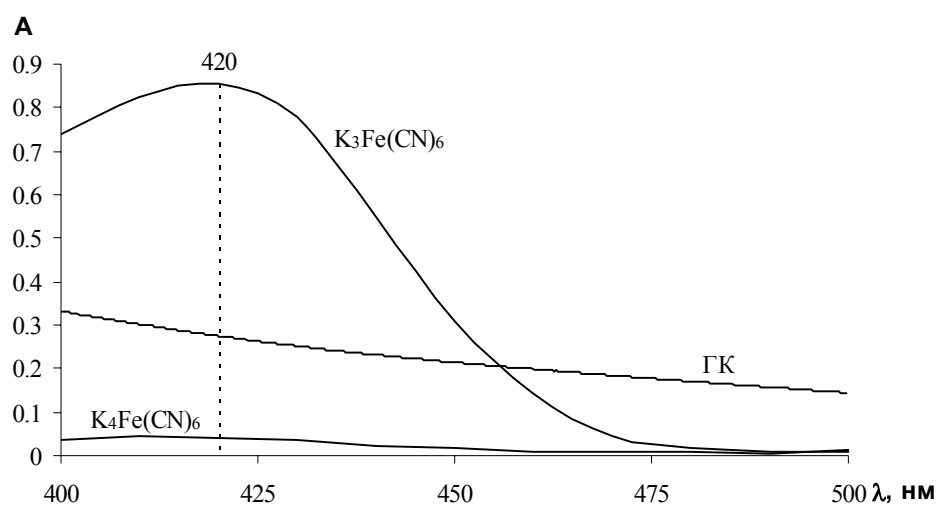


Рис. 12. Спектры поглощения $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ и типичный спектр поглощения ГК.

Количество восстановленного феррицианида рассчитывали по значению ΔA из калибровочной кривой, построенной по растворам $K_3Fe(CN)_6$ различной концентрации. Восстановительную емкость рассчитывали по формуле:

$$\text{Восст. емкость (ммоль/г)} = \frac{\Delta v(K_3Fe(CN)_6)}{C_{ГК}} \cdot 1000 \quad (20)$$

где:

$\Delta v(K_3Fe(CN)_6)$ – количество восстановленного $K_3Fe(CN)_6$, рассчитанное из калибровки, ммоль;

$C_{ГК}$ – концентрация ГК в растворе, мг/л.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение и характеристика гуминовых кислот леонардита

В качестве исходного препарата ГВ для проведения всех последующих процедур модификации были использованы ГК леонардита. Леонардит представляет собой разновидность окисленного угля, известную как самое богатое сырье для производства гуминовых препаратов [86]. Содержание ГВ в составе леонардита достигает 90%. Наиболее распространенным способом извлечения ГВ из леонардита является экстракция 0,5 М NaOH или KOH. Именно этот метод положен в основу производства коммерческого препарата гумата калия Powhumus (Humintech Ltd, Дюссельдорф, Германия), который был использован для выделения ГК леонардита в нашей работе.

Для выделения ГК в Н-форме из коммерческой солевой формы препарата проводили его обессоливание. Для этого навеску препарата растворяли в дистиллированной воде, подкисляли и выпавший осадок обессоливали путем диализа. Полученный препарат характеризовали методами элементного анализа, титриметрии, спектроскопии ЯМР ^{13}C и гель-хроматографии.

По данным элементного анализа полученный препарат ГК (здесь и далее – СНР) содержал: С – 62,7%, Н – 4,43%, N – 1,00%, О – 31,90%. Соответствующие атомные соотношения составили: О/С – 0,38, Н/С – 0,85. Весьма низкое атомное соотношение Н/С говорит о высоком содержании ароматических структур в указанном препарате, что характерно для ГК угля [87].

Общее содержание кислотных групп в препарате определяли баритовым, а содержание карбоксильных групп – кальциево-ацетатным методами. Их значения составили: общая кислотность – $5,3 \pm 1,0$ ммоль/г, карбоксильная кислотность – $4,2 \pm 0,2$ ммоль/г, Количество фенольных гидроксидов, вычисленное по разности общей и карбоксильной кислотности, составило 1,1 ммоль/г. Данные значения являются типичными для ГК угля [87].

Распределение углерода по структурным фрагментам определяли интегрированием спектра ЯМР ^{13}C (рис. 13) по шести спектральным областям, в которых находятся группы сигналов атомов углерода со сходным химическим окружением. Отнесения проводили согласно [88]:

I. 0 – 48 м.д.: сигналы алифатических атомов углерода (CH_n);

- II. 48 – 100 м.д.: сигналы алифатических атомов углерода, связанных простой связью с гетероатомом (кислородом или азотом), в основном, принадлежащие фрагментам карбогидратов (C_{alkO});
- III. 100 – 145 м.д.: сигналы С- и Н-замещенных ароматических атомов углерода (C_{ar});
- IV. 145 – 167 м.д.: сигналы О-замещенных ароматических атомов углерода (C_{arO});
- V. 167 – 185 м.д.: сигналы атомов углерода карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп (COO);
- VI. 185 – 220 м.д.: сигналы атомов углерода кетонных и хинонных групп ($C=O$)

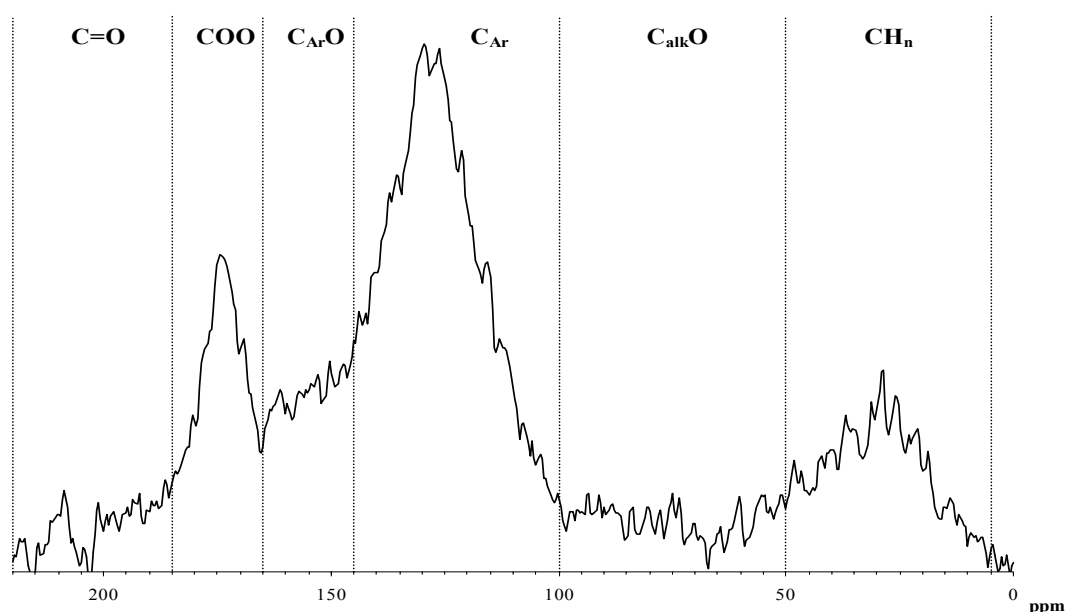


Рис. 13. Спектры ЯМР ^{13}C препарата ГК леонардита (спектры регистрировали на Bruker Aspect 3000 на рабочей частоте 100 МГц при 303 К, время задержки между импульсами – 8 сек, 5 мм-датчик, растворитель – 0.3 М NaOD, навеска препарата – 50-70 мг).

Распределение углерода по структурным фрагментам (в % от общего содержания углерода) в СНР оказалось следующим:

C=O	COO	CarO	Car	CalkO	CHn	ΣCar	$\Sigma Calk$
5,4	13,1	11,8	47,1	7,2	15,4	58,8	22,6

где ΣCar – общее содержание ароматического углерода ($CarO + Car$)

$\Sigma Calk$ – общее содержание алифатического углерода ($CalkO + CHn$)

Как видно из полученных данных, характерной особенностью строения ГК леонардита является высокое содержание ароматического углерода - около 60 % при почти полном отсутствии углеводной периферии (содержание CalkO менее 10%). Это делает ГК леонардита весьма удобным объектом для целей модификации, так как тем самым исключаются побочные процессы, связанные с гидролизом углеводной периферии.

3.2. Получение и характеристика гидроксированных производных гуминовых кислот

3.2.1. Синтез гидроксированных производных

На первом этапе работы для обогащения структуры ГК хиноидными фрагментами использовали ряд методов конверсии фенолов в хиноны. Для этого были выбраны широко используемые препаративные и промышленные методы, которые бы позволяли проводить реакцию в воде в щелочной среде, что дало бы возможность работать с полностью растворенной формой ГК. Из этих соображений было выбрано три метода: реакция Тойбера (соль Фреми), реакция Эльбса (персульфат калия) и реакция Фентона (пероксид водорода в присутствии катионов железа(II)). Методики проведения реакций приведены в экспериментальной части.

Для проведения гидроксирования по каждой из методик препарат СНР предварительно растворялся в щелочи, затем к нему добавляли гидроксидирующий реагент и полученную смесь перемешивали в течение времени, необходимого для завершения реакции. При этом в реакционной смеси не наблюдалось никаких визуальных изменений. При осаждении гидроксированного продукта практически все ГК выпадали в осадок, а раствор имел лишь незначительное желтое окрашивание.

Персульфат калия и пероксид водорода вводили в реакцию в количестве эквимолярном общему количеству кислотных групп в навеске ГК, а соль Фреми в двухкратном избытке к этому количеству согласно стехиометрии этих реакций при взаимодействии с фенолами.

Реакция Тойбера относится к реакциям конверсии фенолов в хиноны, а реакции Эльбса и Фентона – к реакциям гидроксирования, но так как окислители брались в заведомом избытке к количеству фенольных фрагментов в структуре ГК, то во всех случаях следовало ожидать окисления образующихся гидрохинонных фрагментов в хиноны. Поэтому все препараты, полученные в реакциях, делили на две части. Одну часть выделили и характеризовали без дальнейшей модификации, а вторую дополнительно восстанавливали

сульфитом натрия в щелочной среде для перевода хинонных фрагментов в гидрохинонные. Сульфит натрия был выбран как восстановитель, легко отделяемый от ГК с помощью электродиализа, так как, при попытке применения дитионита натрия, ГК не удавалось очистить от продуктов его окисления.

В дальнейшем для удобства все препараты, полученные по этим трем реакциям с последующим восстановлением и без такового, будут называться гидроксированными. Рабочие шифры, используемые в дальнейшем тексте для обозначения препаратов, указаны в табл. 3.

Таблица 3

Обозначения гидроксированных препаратов ГК

Шифр препарата	Характеристика препарата
СНР-ОFr	ГК леонардита, окисленные солью Фреми
СНР-RFr	ГК леонардита, окисленные солью Фреми и восстановленные Na_2SO_3
СНР-ОЕI	ГК леонардита, окисленные персульфатом калия
СНР-REI	ГК леонардита, окисленные персульфатом калия и восстановленные Na_2SO_3
СНР-ОFe	ГК леонардита, окисленные H_2O_2 в присутствии Fe^{2+}
СНР-RFe	ГК леонардита, окисленные H_2O_2 в присутствии Fe^{2+} восстановленные Na_2SO_3

Полученные ГК (исходные и гидроксированные) представляли собой твердые аморфные порошки. Препараты интенсивно окрашены в темно-коричневый цвет.

Для выявления закономерностей строения исходный и гидроксированные препараты были проанализированы различными физико-химическими методами. При этом при интерпретации полученных результатов учитывали многообразие структурных единиц, присутствующих в ГВ, которые могут взаимодействовать с окислителем, увеличивая количество побочных процессов. К таким процессам могут относиться окисление алифатических фрагментов периферийной части ГВ, декарбоксилирование (особенно при взаимодействии с реагентами, действующими по радикальному механизму), разрыв ароматического кольца, окисление боковых цепей. В силу стерических затруднений, как уже отмечалось ранее, процесс гидроксирования может остановиться на стадии образования феноксильного радикала, а некоторые теоретически реакционноспособные фрагменты могут вообще оказаться недоступными.

3.2.2. Элементный и функциональный состав гидроксированных производных

Одним из основных методов определения состава гуминовых веществ является элементный анализ. С помощью этого метода можно судить не только о процентном содержании различных элементов, но и рассчитать такие параметры как степень ненасыщенности и окисленности ГК.

Элементный состав гидроксированных ГК в пересчете на беззольный препарат приведен в табл. 4. Там же приведены рассчитанные атомные соотношения Н/С и О/С.

Таблица 4

Содержание элементов в расчете на беззольную пробу (% масс.) и их атомные соотношения в препарате ГК леонардита и гидроксированных производных

Препарат	С	Н	Ν	S	О	Зольность	Н/С	О/С
СНР	62,7	4,43	1,00	н/о*	31,90	8,95	0,85	0,38
СНР-ОFr	61,1	4,14	0,90	н/о	33,88	6,75	0,81	0,42
СНР-RFr	60,8	4,12	0,89	н/о	34,21	6,29	0,81	0,42
СНР-OEI	61,8	4,37	1,53	1,05	31,27	8,40	0,85	0,38
СНР-REI	61,7	4,56	1,52	1,24	31,01	7,90	0,89	0,38
СНР-OFe	61,6	6,07	1,41	0,80	30,11	7,80	1,18	0,37
СНР-RFe	61,4	4,34	1,63	1,41	31,24	7,80	0,85	0,38

* не определялось.

Для характеристики интенсивности процессов окисления, которым подвергся исходный препарат ГК леонардита в процессе модификации, особый интерес представляла степень окисленности, рассчитываемая как атомное соотношение О/С. Как видно из приведенных данных, значение О/С практически не изменялось в процессе модификации всеми исследованными методами, что свидетельствует об отсутствии значимых изменений в структуре ГК в результате проведения гидроксирования.

Соотношение Н/С, характеризующее степень ненасыщенности, также практически не менялось при гидроксировании. Значение этого параметра для препарата СНР-OFe, равное 1,18, можно рассматривать как явный выброс. Таким образом, результаты элементного анализа позволяют сделать вывод об отсутствии существенных структурных изменений в препарате ГК леонардита в процессе его гидроксирования. Для подтверждения данного вывода, было проведено дополнительное исследование полученных производных методами титриметрического и спектрального анализа.

Наиболее надежными методами определения основных функциональных групп ГК – карбоксильных и фенольных гидроксидов – являются титриметрические методы. Для определения карбоксильных групп в препаратах ГК используется Са-ацетатный метод.

Однако более корректно в этом случае говорить об определении всех сильнокислотных групп с константой диссоциации меньше pK_a уксусной кислоты (4.76), выделяющейся в ходе реакции ГК с ацетатом Са. Баритовым методом определяют суммарное содержание сильнокислотных и слабокислотных групп ГК, т.е сумму карбоксильных групп и фенольных гидроксидов. Количество фенольных гидроксидов в препаратах определяется по разности общей и «карбоксильной» кислотности.

В табл. 5 приведены значения карбоксильной, фенольной и общей кислотности исходного и гидроксидированных препаратов ГК, определенные Са-ацетатным и баритовым методами.

Таблица 5

Содержание сильнокислотных, слабокислотных и общее содержание кислотных групп в гидроксидированных производных ГК (ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность (ТА)		-COOH		Ar-OH = TA-COOH
	$C_{cp} \pm \Delta C^*$	ε^{**}	$C_{cp} \pm \Delta C$	ε	
СНР	5,3±1,0	19	4,2±0,2	4	1,1 ^{***}
СНР-OFr	5,8±0,8	14	4,5±0,1	2	1,3
СНР-RFr	5,8±0,8	14	4,8±0,1	2	1,0
СНР-OEl	6,0±0,2	3	5,2±0,1	2	0,8
СНР-REl	6,3±0,2	3	5,0±0,1	2	1,3
СНР-OFe	6,9±2,7	39	4,2±0,1	3	2,7
СНР-RFe	6,3±0,9	14	4,4±0,1	2	1,9

* ΔC – доверительный интервал (ммоль/г).

** ε – относительная погрешность (%).

*** – значения фенольной кислотности рассчитывали по разности двух экспериментально определяемых параметров, поэтому погрешность определения данной величины не приводится.

Данные титриметрического анализа позволяют говорить о небольшом приросте общей кислотности гидроксидированных препаратов, однако, в основном за счет роста «карбоксильной» кислотности. Это может свидетельствовать о преобладании побочных окислительных процессов приводящих к возникновению карбоксильных групп, над основным процессом гидроксидирования. В приведенных данных по функциональному составу гуминовых производных не прослеживается закономерного изменения содержания фенольных гидроксидов в зависимости от характера обработки препаратов. Так, для окисленных препаратов следовало бы ожидать уменьшения фенольной кислотности, а для восстановленных – ее увеличения.

3.2.3. ИК-спектроскопическое исследование гидроксильированных производных

ИК-спектроскопия является весьма информативным методом исследования строения индивидуальных органических соединений. Однако ее применение для анализа ГВ затрудняется интенсивным перекрыванием полос поглощения функциональных групп из-за гетерогенности их химического окружения. Как следствие, спектральная информация, извлекаемая из ИК-спектров ГВ, обычно ограничивается идентификацией основных функциональных групп, хотя современная ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием позволяет делать также количественные оценки. Важнейшие полосы поглощения ГВ приведены в табл. 6.

Таблица 6

Важнейшие полосы поглощения в ИК-спектрах ГВ [8]

Частоты поглощения, см ⁻¹ (интенсивность)	Группа
3600 (ср. *, сл.)	несвязанные –ОН
3500-3300 (сильн.)	–ОН, связанные межмол. водородными связями
3200 (сл.)	–NH
2920 и 2860 (ср. и сл.)	–CH ₂ , –CH ₃
2600 (сл.)	–ОН карбоксиллов в димерах карбоновых кислот
1725-1700(сильн.)	–C=O в –COOH, частично другие –C=O и сложные эфиры
1650 (пер.)	амид I
1625-1600 (сильн.)	–C=C-, –COO ⁻ , амид I и гигроскопическая вода
1610 (ср.)	–C=C– (аром.)
1590-1580 и 1400-1390	–COO ⁻
1540 (пер.)	амид II
1510-1500 (сл.)	–C=C– (аром.)
1460-1440 (ср., сл.)	–CH, –CH ₂
1450-1430 и 870-875	Карбонат
1400-1390 (ср.)	–CH, –COO ⁻ , –ОН
1410-1340 и 860-800	NO ₃ ⁻
1250-1225	–COOH
1150 (пер.)	трет-ОН
1100	втор-ОН
1050	перв-ОН
1130-1080 и 680-610	Сульфаты
1100-950	Фосфаты
1080-1050 (пер.)	полисахариды
900-860 (сл.)	–CH (аром.)
860-730 (сл.)	–CH (аром.)
730-720 (сл.)	(CH ₂) _n , n>3

* пер. – переменная интенсивность, сильн. – сильная интенсивность, сл. – слабая интенсивность, ср. – средняя интенсивность.

Спектры исходного и гидроксированных препаратов ГК приведены на рис. 14. Общий вид полученных ИК-спектров ГК характерен для приводимых в литературе [4]. Наличие полосы колебаний связей С=C ароматического кольца (около 1610 см^{-1}) свидетельствует о присутствии ароматической каркасной части в ГК. Полоса в области около 1710 см^{-1} относится к колебаниям связей С=О (в карбоксильных и карбонильных группах), полоса в области 1250 см^{-1} относится к валентным колебаниям С–О фенольных и карбоксильных групп, полосы в области 1050-1150 соответствуют колебаниям связи С–О спиртовых групп. Наличие этих полос указывает на присутствие различных кислородсодержащих функциональных групп в ГК.

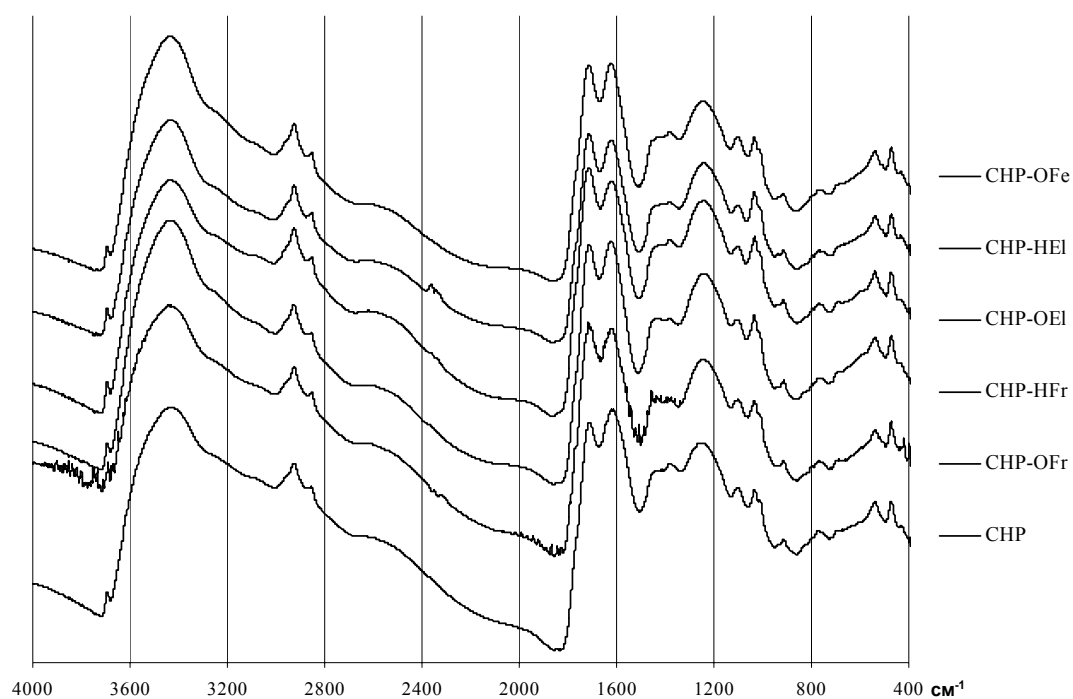


Рис. 14. ИК-спектры исходного и гидроксированных препаратов ГК.

Как видно из рисунка, спектры гидроксированных препаратов не имеют существенных различий со спектром исходного препарата, за исключением небольшого увеличения интенсивности полосы 1710 см^{-1} по отношению к 1610 см^{-1} , что можно отнести за счет роста содержания карбоксильных групп, которое было обнаружено и при исследовании данных препаратов методами титриметрии.

3.2.4. ЯМР ^{13}C спектроскопическое исследование гидроксированных производных

Спектроскопия ЯМР является самым мощным методом структурного анализа органических соединений. Применение спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C дает возможность рассмотреть изменения в строении углеродного скелета модифицированных препаратов по сравнению с исходным. На рис. 15 приведены ^{13}C ЯМР спектры исходных ГК и их гидроксированных производных.

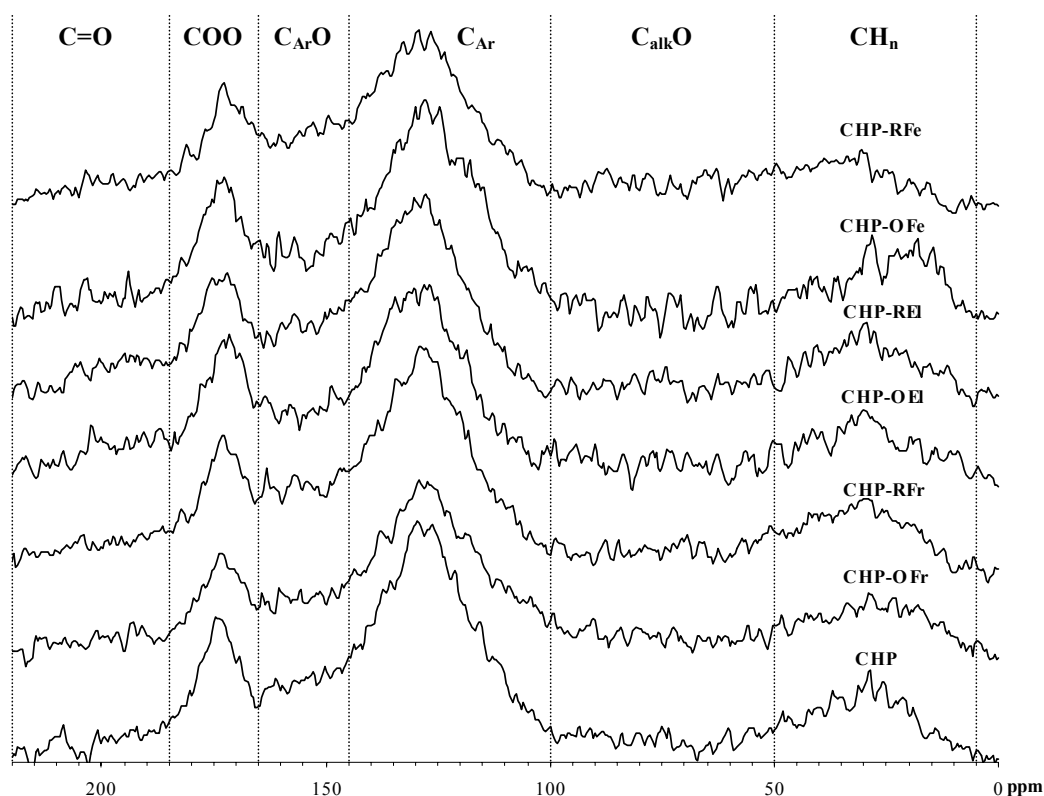


Рис. 15. Спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК леонардита и его гидроксированных производных.

Как видно из рисунков, спектры ГК и их производных не содержат индивидуальных пиков и представляют собой суперпозицию большого числа сигналов. Интерпретацию спектров проводили по схеме, описанной для СНР.

Качественное сопоставление полученных спектров показывает отсутствие существенных структурных различий в исходных и гидроксированных ГК. Все препараты характеризуются сходным набором и содержанием структурных фрагментов. Сильное перекрывание соответствующих групп сигналов не позволяет спектрально различить структурные различия внутри ароматических и алифатических структурных фрагментов.

В табл. 7 приведено распределение углерода по структурным фрагментам в исходном и гидроксированных препаратах ГК, полученное путем интегрирования ^{13}C ЯМР спектров по областям, в которых находятся группы сигналов атомов углерода со сходным химическим окружением.

Таблица 7

Распределение углерода по структурным фрагментам (в % от общего содержания углерода) в исходном препарате ГК леонардита и его гидроксированных производных

Препарат	C=O	COO	CarO	Car	CalkO	CHn	ΣCar	ΣCalk
СНР	5,4	13,1	11,8	47,1	7,2	15,4	58,8	22,6
СНР-OFr	3,8	12,8	9,4	50,8	7,3	16,0	60,2	23,2
СНР-RFr	6,7	13,1	13,8	44,2	6,6	15,5	58,1	22,2
СНР-OEI	9,2	14,8	11,9	38,4	10,9	14,8	50,3	25,7
СНР-REI	8,4	14,5	12,7	40,7	8,5	15,2	53,4	23,7
СНР-OFe	6,0	16,1	10,0	45,3	6,2	16,5	55,3	22,7
СНР-RFe	6,7	16,1	11,0	42,3	11,8	12,1	53,3	23,9

Согласно приведенным данным ^{13}C ЯМР, наибольший прирост карбоксильных групп наблюдается для производных, гидроксированных по реакции Фентона, в то время как кальциево-ацетатный метод показал максимальный прирост карбоксильной кислотности для препаратов, гидроксированных по Эльбсу. Кроме того, можно отметить тенденцию уменьшения содержания кислород-замещенного ароматического углерода в окисленных препаратах, что может быть связано с конверсией фенолов в хиноны. В восстановленных препаратах наблюдалось увеличение содержания Ar-O-фрагментов, что можно объяснить восстановлением хинонов в гидрохиноны. В то же время титриметрический анализ показал аналогичную зависимость только для препаратов, гидроксированных по реакции Эльбса, для остальных препаратов наблюдалась противоположная зависимость.

В общем, следует отметить, что гидроксирование ГК незначительно изменяет их структуру и, по-видимому, сопровождается большим количеством побочных процессов. Расхождение результатов титриметрии и ^{13}C ЯМР спектроскопии можно объяснить тем, что структурные изменения, возникающие при гидроксировании, лежат в пределах погрешностей методов. Это подтвердило и исследование окислительно-восстановительных свойств гидроксированных производных ГК, результаты которого будут обсуждены в разделе 3.4.2.

Как было сказано в обзоре литературы, макромолекулы ГК формируются в природе предположительно по радикальному механизму. Это обуславливает высокую замещенность

находящихся в их структуре фенольных фрагментов в орто- и пара-положениях к гидроксилу, что затрудняет введение дополнительной ОН-группы методами гидроксирования. По-видимому, именно этот факт определяет наблюдаемую неэффективность этих методов.

3.3. Введение хиноидных фрагментов путем сополиконденсации

3.3.1. Синтез хиноидно-обогащенных гуминовых сополимеров

Так как методы гидроксирования оказались недостаточно эффективными, на втором этапе работы было решено модифицировать ГК введением в их структуру готовых хиноидных фрагментов. С этой целью были использованы фенолформальдегидная сополиконденсация гидрохинона и пирокатехина по новолачному типу, а также окислительная сополимеризация п-бензохинона с ГК.

Выбор гидрохинона был обусловлен тем, что это простейший мономер, используемый для получения фенолформальдегидных редокситов. Пирокатехин, помимо способности к обратимому участию в окислительно-восстановительных процессах, проявляет хелатирующие свойства, что должно приводить при его поликонденсации, к получению полимера, качественно отличающегося от фенолформальдегидной смолы на основе гидрохинона. Этим был обусловлен выбор пирокатехина. Новолачный тип поликонденсации был выбран потому, что при попытке поликонденсации гидрохинона по резольному типу в щелочной среде вместо поликонденсации происходило его окисление.

Применение окислительной полимеризации п-бензохинона позволяло избежать использования формальдегида и получить сополимеры максимально близкие по своей структуре к ГК.

Таким образом, было получено три серии по три препарата модифицированных ГК с массовыми соотношениями исходных ГК и мономера 1г:100мг, 1г:250мг и 1г:500мг соответственно. Варьирование количества мономера, вводимого в реакцию, проводили с целью выяснения его влияния на свойства получаемых сополимеров.

Так как ГК нерастворимы в кислой и нейтральной среде, перед проведением фенолформальдегидной сополиконденсации их переводили в коллоидное состояние растворением в щелочи с последующей нейтрализацией раствора кислотой. Затем в коллоидный раствор ГК вводили дигидроксибензол и формальдегид. После окончания реакции ГК выпадали из раствора в виде мелких гранул.

Сополимеризация с п-бензохиноном проводилась в щелочной среде, что позволяло работать с растворенной формой ГК. В ходе сополимеризации не наблюдалось видимых изменений реакционной смеси.

Модифицированные ГК представляли собой аморфные порошки коричневого цвета, растворимые в щелочи. Помимо этого в каждой серии были получены индивидуальные продукты полимеризации гидрохинона, пирокатехина и п-бензохинона. Новолак, полученный из гидрохинона, представлял собой мелкие гранулы светло-коричневого цвета. Пирокатехиновый новолак был получен в виде темно-фиолетового геля, который отвердел при стоянии. Полимер, полученный окислительной полимеризацией п-бензохинона, по внешнему виду напоминал ГВ.

По растворимости в растворах щелочей индивидуальные полимеры можно расположить в следующий ряд: п-бензохинон>пирокатехин>гидрохинон. Рабочие шифры полимеров и сополимеров, используемые в дальнейшем тексте для обозначения препаратов, указаны в табл. 8.

Таблица 8

Обозначения сополимеризованных препаратов ГК

Шифр препарата	Характеристика препарата
POLY-HQ	Новолак, полученный из гидрохинона (гидрохинон:формальдегид=1 моль:0,8 моль)
СНР-HQ100	ГК леонардита, сополиконденсированные с гидрохиноном по новолачному типу(ГК:гидрохинон:формальдегид =1 г:100 мг:180мг)
СНР-HQ250	ГК леонардита, сополиконденсированные с гидрохиноном по новолачному типу (ГК:гидрохинон:формальдегид =1 г:250 мг:250мг)
СНР-HQ500	ГК леонардита, сополиконденсированные с гидрохиноном по новолачному типу (ГК:гидрохинон:формальдегид =1 г:500 мг:350мг)
POLY-PC	Новолак, полученный из пирокатехина (пирокатехин:формальдегид=1 моль:0,8 моль)
СНР-PC100	ГК леонардита, сополиконденсированные с пирокатехином по новолачному типу (ГК:пирокатехин:формальдегид =1 г:100 мг:180мг)
СНР-PC250	ГК леонардита, сополиконденсированные с пирокатехином по новолачному типу (ГК:пирокатехин:формальдегид =1 г:250 мг:250мг)
СНР-PC500	ГК леонардита, сополиконденсированные с пирокатехином по новолачному типу (ГК:пирокатехин:формальдегид =1 г:100 мг:350мг)
POLY-BQ	Продукт окислительной полимеризации п-бензохинона
СНР-BQ100	ГК леонардита, сополимеризованные с п-бензохиноном (ГК:п-бензохинон=1 г:100 мг)
СНР-BQ250	ГК леонардита, сополимеризованные с п-бензохиноном (ГК:п-бензохинон=1 г:250 мг)
СНР-BQ500	ГК леонардита, сополимеризованные с п-бензохиноном (ГК:п-бензохинон=1 г:500 мг)

Следует отметить, что при синтезе привитых сополимеров, в большинстве методов получают продукты, содержащие наряду с привитым сополимером исходные или образовавшиеся гомополимеры, поэтому одной из задач изучения структуры полученных в работе сополимеров было выяснение вопроса, являются ли они привитыми сополимерами или смесью индивидуальных полимеров.

3.3.2. Элементный и функциональный состав гуминовых сополимеров

Элементный состав и атомные соотношения Н/С и О/С исходных ГК, индивидуальных и привитых полимеров в пересчете на беззольный препарат приведен в табл. 9.

Таблица 9

Содержание элементов на беззольную пробу (% масс.) и их атомные соотношения в привитых сополимерах ГК

Препарат	С	Н	Н	С	О	Зольность	Н/С	О/С
СНР	62,7	4,43	1,00	н/о*	31,90	8,95	0,85	0,38
POLY-HQ	65,8	7,30	0,00	0,00	26,90	0,00	1,33	0,31
СНР-HQ100	67,7	6,64	1,27	1,27	23,11	17,15	1,18	0,26
СНР-HQ250	63,5	6,10	0,98	0,87	28,58	8,15	1,15	0,34
СНР-HQ500	61,6	6,14	0,73	0,62	30,94	3,85	1,20	0,38
POLY-PC	68,2	4,80	0,00	н/о	26,96	0,72	0,84	0,30
СНР-PC100	60,3	3,80	1,09	н/о	34,79	5,45	0,76	0,43
СНР-PC250	62,0	4,12	1,18	н/о	32,69	4,99	0,80	0,40
СНР-PC500	61,5	4,15	1,01	н/о	33,37	4,95	0,81	0,41
POLY-BQ	57,9	4,21	0,00	0,00	37,86	4,90	0,87	0,46
СНР-BQ100	61,5	5,39	1,20	1,47	30,48	9,05	1,05	0,37
СНР-BQ250	63,4	3,74	1,74	н/о	31,15	11,87	0,71	0,37
СНР-BQ500	63,9	5,39	0,38	1,33	28,99	3,60	1,01	0,34

* не определялось.

Расчетный элементный состав для новолаков, полученных из гидрохинона и пирокатехина, содержащих в полимерном звене одну метиленовую группу $-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2-$ составляет, % (масс): С - 68,85; Н - 4,92; О - 26,23. Элементный состав, определенный для пирокатехинового новолака, соответствует расчетному элементному составу, в то время как в новолаке, синтезированном из гидрохинона, отмечается повышенное содержание водорода, что может говорить о большей его «сшитости». Элементный состав продукта, полученного полимеризацией п-бензохинона, наиболее близок к расчетному элементному составу соответствующего поли-гидроксибензохинона (% масс): С – 58,06; Н – 3,23; О – 38,71.

Полученные данные по элементному составу не позволяют установить закономерного изменения величины ненасыщенности (Н/С) и степени окисленности (О/С) внутри рядов сополимеров в зависимости от количества мономера, введенного в реакцию. Это может быть связано с неполным протеканием реакции полимеризации. Можно лишь отметить, что значения соотношений Н/С и О/С для всех типов сополимеров лежат между соответствующими величинами для ГК и индивидуального полимера.

Функциональный состав сополимеров, определенный титриметрическими методами, представлен в табл.10.

Таблица 10

Содержание сильнокислотных, слабокислотных и общее содержание кислотных групп в привитых сополимерах ГК (ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность, ТА		-COOH		Ar- OH = ТА - COOH
	$C_{cp} \pm \Delta C^*$	ϵ^{**}	$C_{cp} \pm \Delta C$	ϵ	
СНР	5,3±1,0	19	4,2±0,2	4	1,1 ^{***}
POLY-HQ	6,2±2,1	34	0,2±0,2	100	6,0
СНР-HQ100	8,2±2,9	35	4,3±0,3	7	4,0
СНР-HQ250	8,0±1,5	19	3,6±0,1	3	4,4
СНР-HQ500	7,3±0,5	7	3,1±0,2	6	4,3
POLY-PC	9,8±2,0	20	1,0±0,2	20	8,8
СНР-PC100	7,5±1,1	15	4,0±0,1	3	3,5
СНР-PC250	7,8±0,2	3	3,7±0,1	3	4,1
СНР-PC500	8,0±1,3	16	3,6±0,8	22	4,6
POLY-BQ	7,9±0,4	5	2,8±0,2	7	5,1
СНР-BQ100	7,3±2,1	29	5,3±0,3	6	2,0
СНР-BQ250	8,5±0,3	4	5,4±0,1	2	3,1
СНР-BQ500	8,0±1,1	14	3,9±0,1	3	4,1

* ΔC – доверительный интервал (ммоль/г).

** ϵ – относительная погрешность (%).

*** – значения фенольной кислотности рассчитывали по разности двух экспериментально определяемых параметров, поэтому погрешность определения данной величины не приводится.

Если полагать, что в ходе полимеризации не происходит побочных процессов, то индивидуальные полимеры гидрохинона, пирокатехина и п-бензохинона не должны обладать карбоксильной кислотностью. В действительности определяемая карбоксильная кислотность отсутствовала только для новолака, полученного из гидрохинона. Полимеры, полученные из пирокатехина и п-бензохинона, обладают существенной карбоксильной кислотностью. Появление карбоксильных групп в составе указанных полимеров можно объяснить

протеканием в ходе полимеризации побочных окислительных процессов, сопровождающихся расщеплением бензольного кольца и образованием карбоксильных групп.

Внутри каждой группы сополимеров можно отметить следующие зависимости содержания кислотных групп от количества мономера, введенного в реакцию. Фенольная кислотность сополимеров существенно выше, чем у исходных ГК. Для гуминовых сополимеров с пирокатехином и бензохиноном наблюдается незначительный рост фенольной кислотности по мере увеличения количества введенного в реакцию мономера. В то же время для сополимера с гидрохиноном указанная зависимость отсутствует. Этот факт можно объяснить тем, что реакции полимеризации проводили в постоянном объеме. При этом концентрация ГК внутри серии оставалась постоянной, а концентрация мономера возрастала. При увеличении концентрации мономера в реакционной смеси вероятность взаимодействия молекул мономера между собой растет быстрее, чем вероятность взаимодействия молекул мономера или олигомеров с реакционными центрами ГК. Следовательно, при больших концентрациях мономера может образовываться значительное количество олигомерных продуктов, не связанных с ГК, которые вымываются при очистке конечного продукта.

Карбоксильная кислотность сополимеров ГК с гидрохиноном и пирокатехином несколько уменьшается с увеличением количества введенного в реакцию мономера. Это связано с тем, что доля ГК в сополимерах, а, следовательно, и содержание карбоксильных групп, приходящееся на единицу массы сополимера, уменьшается.

В целом следует отметить высокую степень модификации исходного препарата ГК - все привитые сополимеры характеризуются величинами фенольной кислотности, превосходящими исходный препарат в 2- 4 раза.

3.3.3. ИК-спектроскопическое исследование гуминовых сополимеров

Для более полного и детального исследования функционально-группового состава гуминовых сополимеров использовали ИК-спектроскопию. Полученные ИК-спектры будут рассмотрены по отдельности для каждой группы препаратов.

На рис. 16 представлены ИК-спектры исходного препарата ГК, гидрохинонного новолака и сополимеров ГК с гидрохиноном.

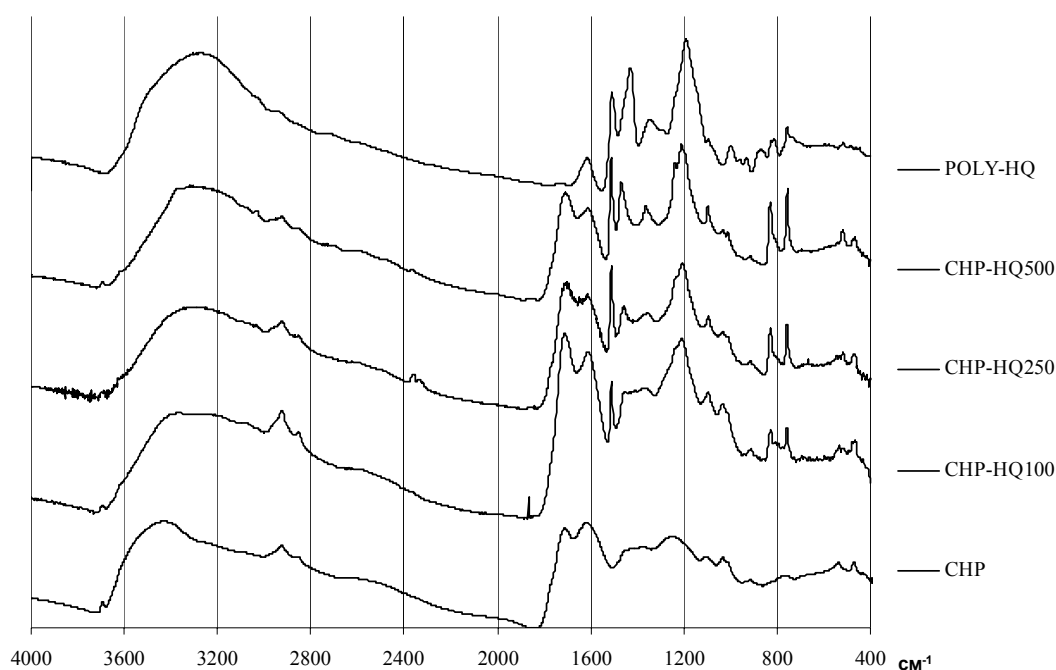


Рис. 16. ИК-спектры исходного препарата ГК, новолака, полученного из гидрохинона, и сополимеров гидрохинона и ГК.

Спектр исходного препарата был охарактеризован в главе посвященной ИК-спектроскопическому исследованию гидроксильных препаратов. Для спектра новолака, полученного из гидрохинона, как и для спектра ГК, характерно наличие широкой полосы в области около 3300 см^{-1} , которая свидетельствует о наличии гидроксильных групп связанных водородными связями. О наличии гидроксидов говорят и интенсивная полоса около 1190 см^{-1} , и полоса средней интенсивности в районе 1340 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям С–О связи фенольных групп. Метиленовые мостики проявляются в спектре в виде плеча в области 2900 см^{-1} , соответствующего их валентным колебаниям, и в виде полосы при 1430 см^{-1} , соответствующей их деформационным колебаниям. Ароматические кольца проявляются в виде сильных полос 1610 см^{-1} и 1510 см^{-1} , а также слабых полос 760 см^{-1} и 850 см^{-1} , которые соответствуют внеплоскостным колебаниям С–Н связи, и определяют характер замещения в бензольном кольце. Полоса при 850 см^{-1} соответствует более замещенному бензольному кольцу, нежели полоса при 760 см^{-1} .

В спектрах сополимеров присутствуют полосы, характерные как для ГК, так и для новолака. В пользу того, что полученные спектры характеризуют привитой сополимер ГК и

гидрохинона, а не представляют собой суперпозицию спектров новолака и исходных ГК, указывают следующие факторы:

- интенсивность полосы при 1710 см^{-1} в сополимерах больше, чем при 1610 см^{-1} . В исходных ГК соотношение интенсивностей этих полос обратное. Если учитывать, что в новолаке присутствует только полоса 1610 см^{-1} , то в суперпозиции спектров ГК и новолака она должна была бы быть интенсивнее полосы 1710 см^{-1} ;
- аналогичная закономерность наблюдается для соотношения полос при 1430 см^{-1} и 1510 см^{-1} . Соотношение этих полос в новолаке обратно таковому в сополимерах. При этом полоса при 1430 см^{-1} , характерная для новолака, в сополимерах смещается в область 1450 см^{-1} . Следует отметить, что в области $1450 - 1430\text{ см}^{-1}$ могут перекрываться полосы, соответствующие как метиленовым группам, так и бензольному кольцу. Тем не менее, отсутствие интенсивной полосы в этой области в спектре исходных ГК, и рост ее интенсивности при увеличении количества введенного мономера и формальдегида позволяет отнести данную полосу к деформационным колебаниям метиленовой группы;
- интенсивности полос при 760 см^{-1} и 850 см^{-1} значительно выше, чем в новолаке.

Следует также отметить, что интенсивности всех полос, характерных для новолака, увеличиваются при увеличении количества мономера, использованного в сополиконденсации.

На рис. 17 представлены ИК-спектры исходного препарата ГК, пирокатехинового новолака и сополимеров ГК с пирокатехином.

В ИК-спектре новолака, полученного из пирокатехина, присутствуют все основные полосы (с незначительными сдвигами), наблюдаемые в спектре гидрохинонного новолака: 3300 см^{-1} (сильн., шир.), 2900 см^{-1} (плечо), 1600 см^{-1} (сильн.), 1510 см^{-1} (ср.), 1440 см^{-1} (ср.), 1340 см^{-1} (ср.), 1190 см^{-1} (ср.), 750 см^{-1} и 850 см^{-1} (сл.). Помимо этих полос, в спектре пирокатехинового новолака присутствуют полосы при 1720 см^{-1} и 1280 см^{-1} , свидетельствующие о наличии в его структуре карбоксильных групп, что подтверждено и титриметрическими методами.

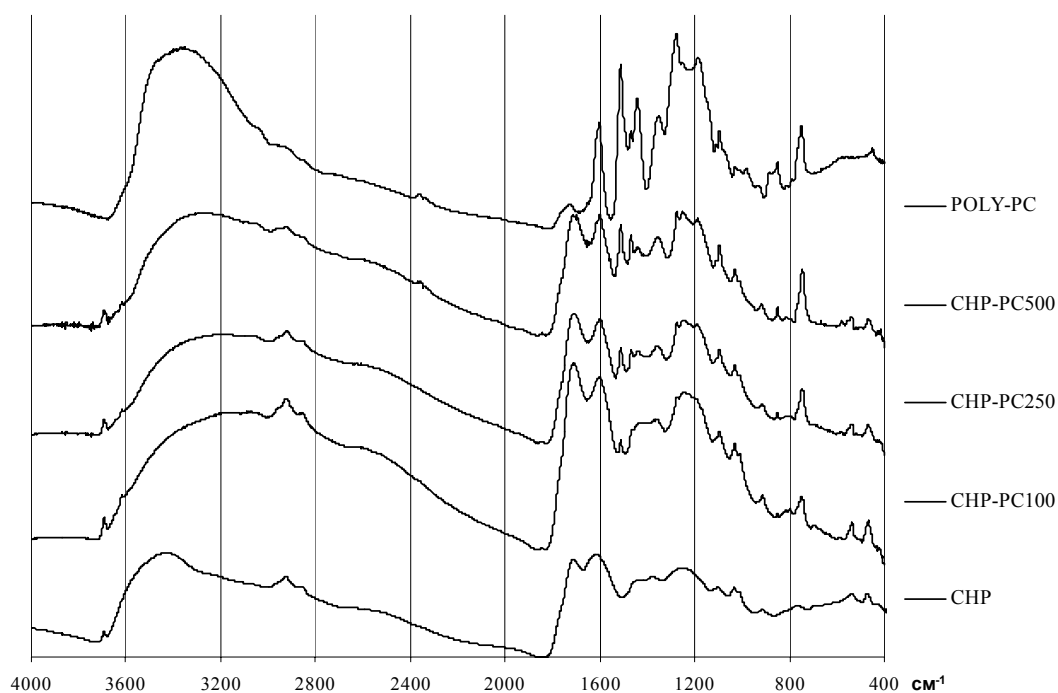


Рис. 17. ИК-спектры исходного препарата ГК, новолака, полученного из пирокатехина, и сополимеров пирокатехина и ГК.

Для спектров сополимеров ГК с пирокатехином отмечается та же особенность в соотношении интенсивностей полос 1720 см^{-1} и 1600 см^{-1} , что и для сополимеров с гидрохиноном: оно обратно соотношению интенсивностей этих полос как в спектре исходных ГК, так и в спектре пирокатехинового гомополимера. Причем в сополимерах полоса в области 1600 см^{-1} проявляется именно при этой частоте, а не при 1610 см^{-1} , характерной для немодифицированных ГК. В спектрах сополимеров появляются полосы при 1510 см^{-1} (ср.), 1440 см^{-1} (ср.), 1340 см^{-1} (ср.) и 1190 см^{-1} (ср.), характерные для пирокатехинового новолака. Их интенсивности растут с увеличением количества мономера, введенного в реакцию, а соотношения интенсивностей не отличаются от таковых в новолаке. Еще одна особенность сополимеров заключается в том, что из двух полос, характеризующих замещенность ароматического кольца в фенолформальдегидных смолах, – при 750 см^{-1} и 850 см^{-1} в сополимерах интенсивно проявляется только полоса при 750 см^{-1} . Интенсивность же полосы 850 см^{-1} в сополимерах ниже, чем в самом новолаке. Это говорит о том, что в структуре пирокатехиновых сополимеров содержится меньшее количество метиленовых мостиков, нежели в структуре гидрохиноновых сополимеров. Эта особенность

подтверждается и результатами элементного анализа: ненасыщенность структуры пирокатехиновых сополимеров выше, чем гидрохионовых.

На рис. 18 представлены ИК-спектры исходного препарата ГК, продукта окислительной полимеризации п-бензохинона и сополимеров п-бензохинона и ГК.

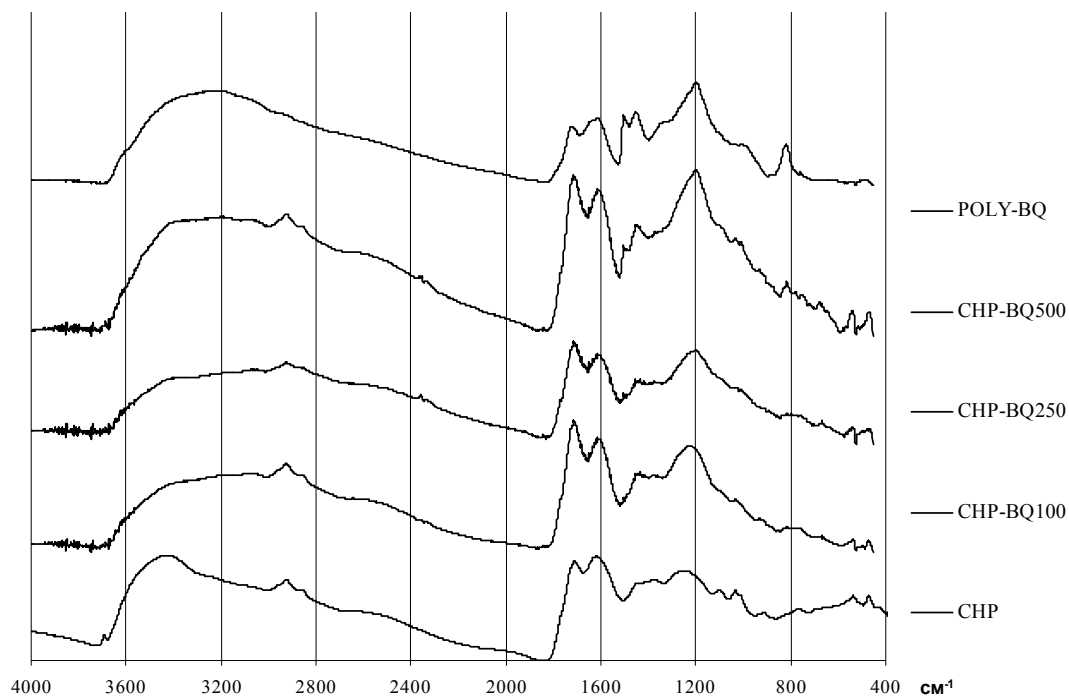


Рис. 18. ИК-спектры исходного препарата ГК, продукта окислительной полимеризации п-бензохинона и сополимеров п-бензохинона и ГК.

Спектр продукта окислительной полимеризации п-бензохинона по виду очень похож на спектры ГК. Основные полосы: гидроксильные группы – 3300 см^{-1} (сильн., шир.), 1190 см^{-1} (сильн., шир.); ароматические фрагменты – 1610 см^{-1} (ср.), 1510 см^{-1} (ср.), 1450 см^{-1} (ср.), 850 см^{-1} (сл.); карбоксильные группы – 1720 см^{-1} . Наличие полосы поглощения карбоксильных групп говорит о том, что полимеризация п-бензохинона сопровождается окислительными процессами, происходящими с разрывом ароматического кольца и образованием карбоксильных групп.

Спектры бензохионовых сополимеров также нельзя интерпретировать как сумму спектров ГК и продукта полимеризации п-бензохинона, в силу следующих фактов:

- соотношение интенсивностей полос 1720 см^{-1} и 1610 см^{-1} изменяется аналогично отмеченному выше для сополимеров ГК с гидрохиноном и пирокатехином;

– полосы 1510 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 850 см^{-1} , достаточно интенсивные в спектре полимера, полученного из п-бензохинона, в спектрах сополимеров проявляются слабо, в то время как полоса 1190 см^{-1} увеличивается с возрастанием количества мономера, введенного в реакцию сополимеризации.

Анализ ИК-спектров сополимеров показал, что их нельзя рассматривать как суперпозицию ИК-спектра ГК и гомополимеров прививаемых дигидроксибензолов или п-бензохинона, что является косвенным доказательством образования нового продукта – привитого гуминового сополимера. Информация, полученная путем ИК-спектроскопического исследования, довольно хорошо согласуется с данными элементного анализа и титриметрических методов.

3.3.4. ЯМР ^{13}C спектроскопическое исследование гуминовых сополимеров

Для получения количественных оценок изменений в углеродном скелете ГК в процессе полимеризации с хиноидными мономерами было проведено исследование полученных гуминовых сополимеров с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C . Для выявления взаимосвязи строения гуминовых сополимеров и соотношения мономер:ГК в реакционной смеси, спектры ЯМР ^{13}C были сгруппированы по типу прививаемого мономера.

На рис. 19 представлены спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, новолака, полученного из гидрохинона, и сополимеров гидрохинона и ГК.

В спектре новолака, полученного из гидрохинона, присутствует набор узких, хорошо разрешенных пиков, что говорит об относительной упорядоченности его структуры. В спектре наблюдаются следующие пики: 34 м.д. $-\text{CH}_2-$; 117 м.д., 119 м.д. – незамещенный ароматический углерод; 130 м.д., 132 м.д. – ароматический углерод, связанный с метиленовыми группами; 147 м.д., 151 м.д., 155 м.д., 157 м.д. – О-замещенный ароматический углерод.

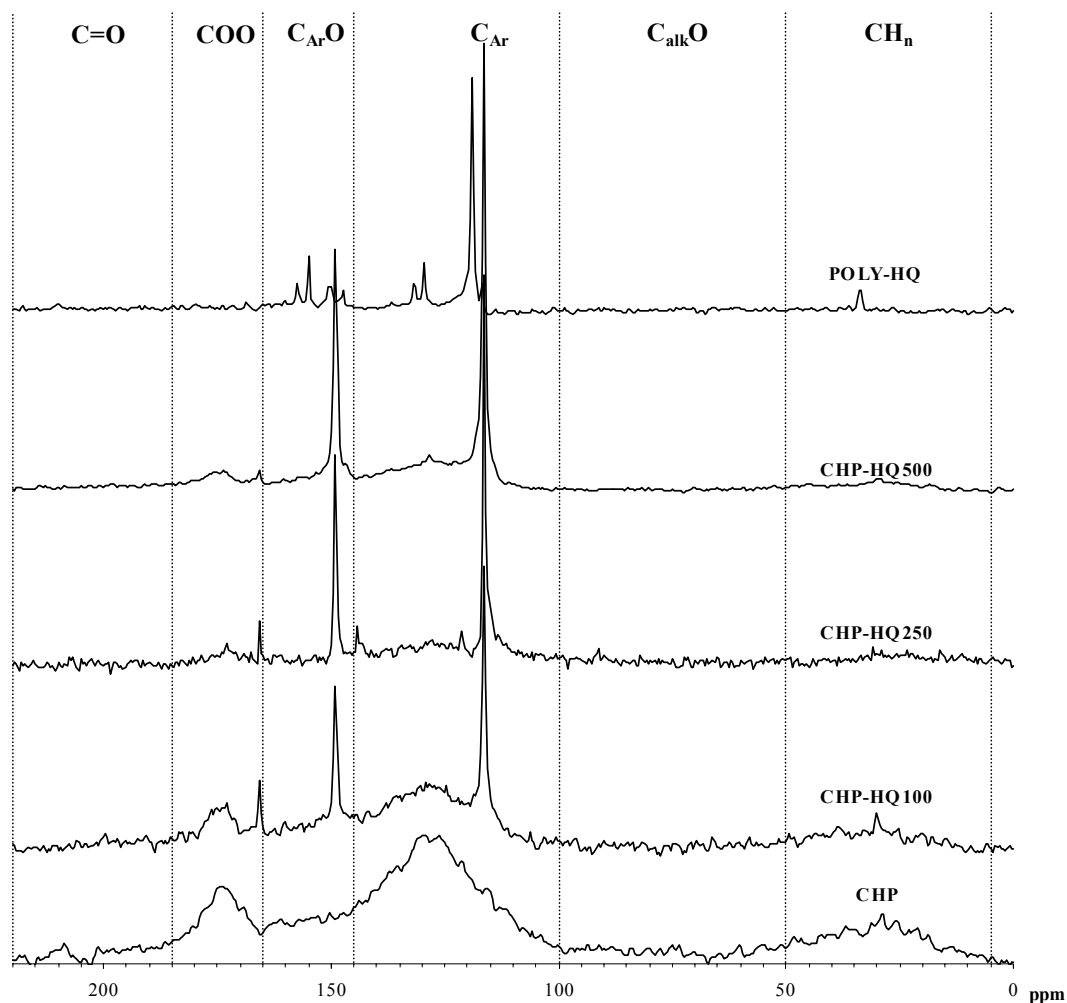


Рис. 19. Спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, новолака, полученного из гидрохинона, и сополимеров гидрохинона и ГК.

В спектрах сополимеров на фоне типичного спектра ГК появляются три узких пика при 117, 150 и 166 м.д., причем интенсивность пиков при 117 и 150 м.д. возрастает с увеличением количества мономера, введенного в реакцию смесь, а интенсивность пика при 166 м.д. падает. Пик 166 м.д. находится в области углерода карбоксильных групп, что позволяет объяснить его появление образованием карбоксильных групп при окислительном расщеплении бензольных колец или окислении метилольных групп. Изменение интенсивности пиков объясняется тем, что при низких концентрациях мономера и формальдегида скорость образования полимерного продукта низка, а образующиеся олигомеры менее устойчивы к окислению кислородом воздуха, чем продукты с большей

молекулярной массой. С ростом концентрации мономера скорость образования высокомолекулярного продукта, устойчивого к окислению, растет.

На рис. 20 представлены спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, новолака, полученного из пирокатехина, и сополимеров пирокатехина и ГК.

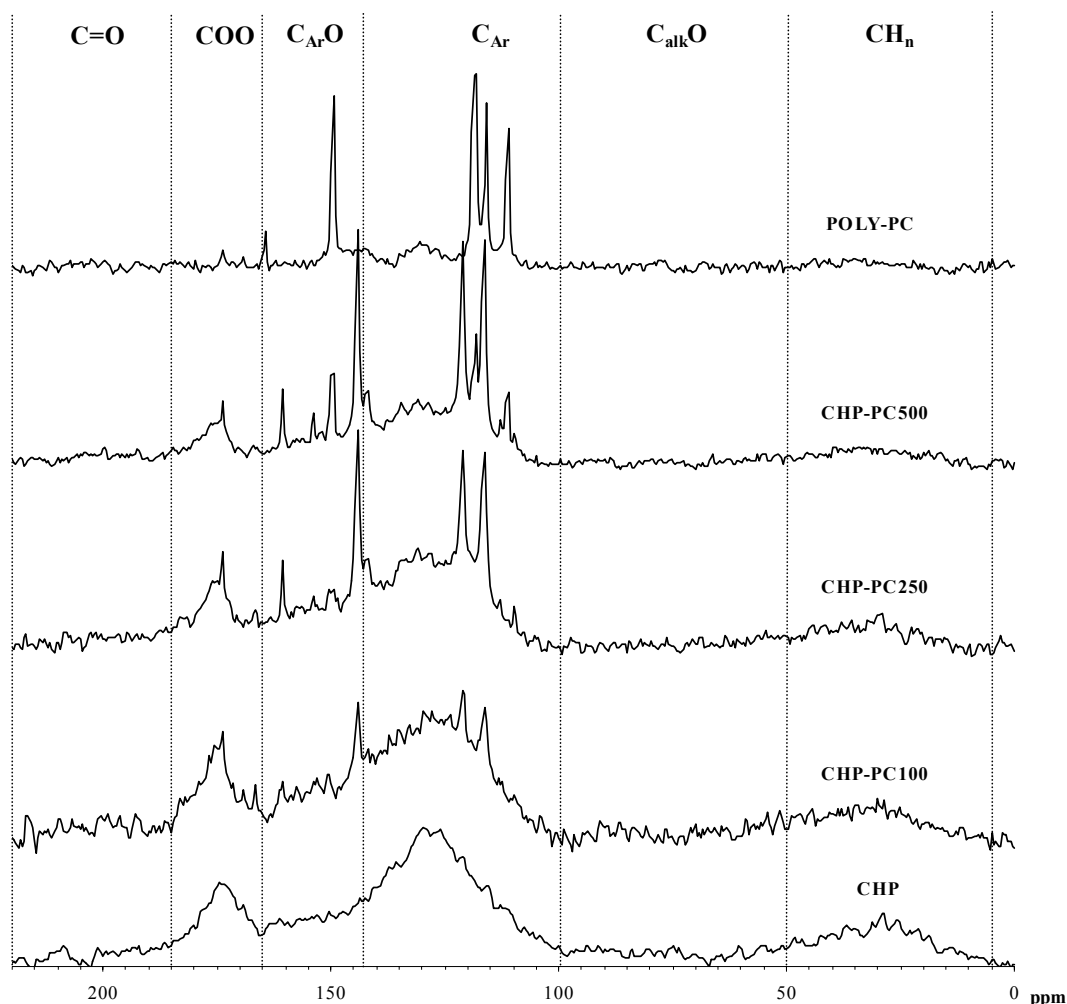


Рис. 20. Спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, новолака, полученного из пирокатехина, и сополимеров пирокатехина и ГК.

В спектре новолака, полученного из пирокатехина, присутствуют следующие пики: при 111 , 116 , 118 и 119 м.д.– незамещенный ароматический углерод; 131 м.д. – ароматический углерод, связанный с метиленовыми группами; 150 и 165 м.д. – ароматический углерод, связанный с гидроксильными группами, 173 м.д. – углерод в карбоксильных группах. Не смотря на то, что в области алкильного углерода явные пики отсутствуют, их спектральная интенсивность составляет 10-20 %.

В спектрах гуминовых сополимеров помимо пиков, имеющих в пирокатехиновом новолаке, наблюдаются дополнительные узкие пики при 121 м.д., 142 м.д., 144 м.д., 154 м.д. и 160 м.д., количество и интенсивность которых увеличивается с ростом количества мономера, введенного в реакцию. Это может свидетельствовать о менее упорядоченной структуре гуминового сополимера по сравнению с новолаком. Появление в спектрах сополимеров узкого пика при 173 м.д. говорит о частичном окислении пирокатехиновых фрагментов, присоединяемых к ГК.

На рис. 21 представлены спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, продукта полимеризации п-бензохинона и сополимеров п-бензохинона и ГК.

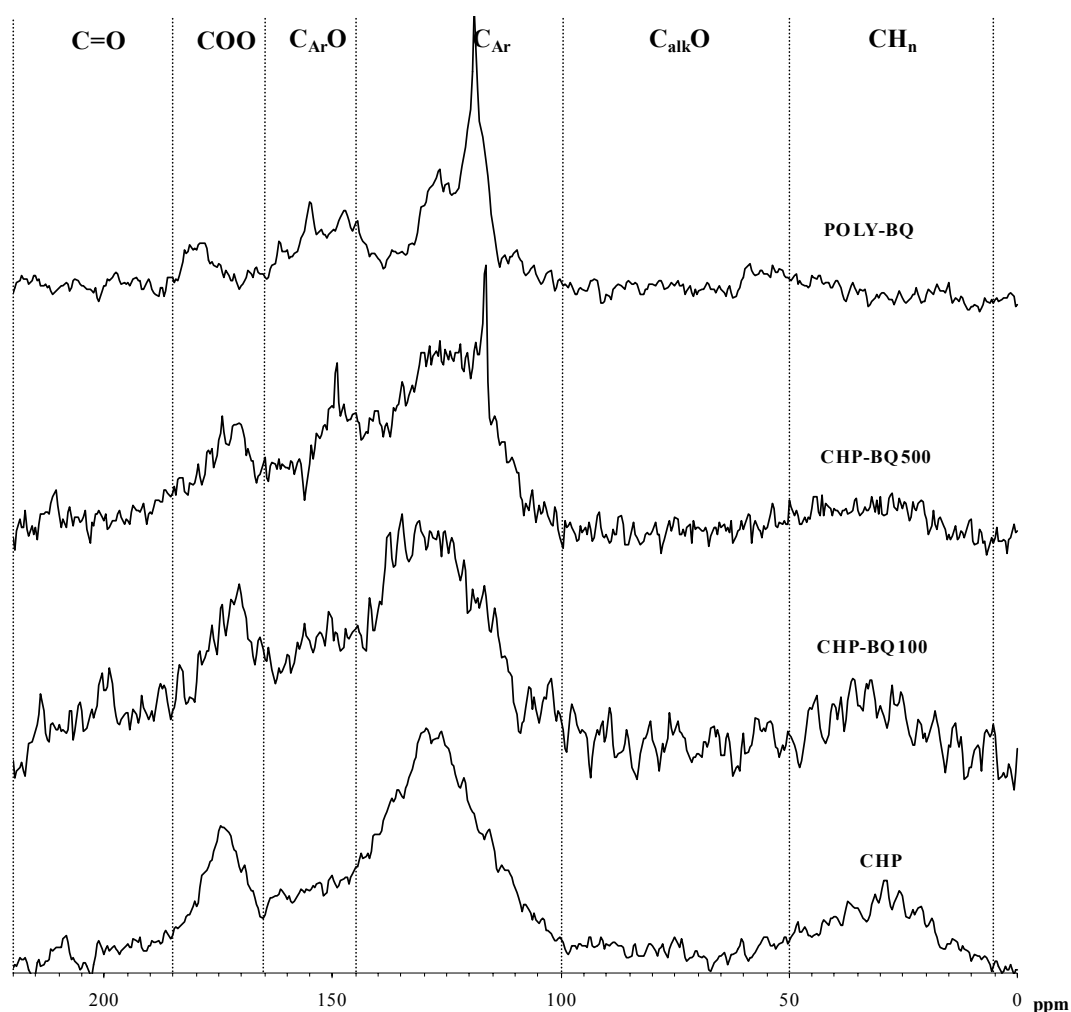


Рис. 21. Спектры ЯМР ^{13}C исходного препарата ГК, продукта полимеризации п-бензохинона и сополимеров п-бензохинона и ГК.

В отличие от спектров новолаков, спектр продукта полимеризации п-бензохинона в целом весьма похож на спектры ГК. В нем невозможно выделить индивидуальные пики, за исключением резонанса при 119 м.д., который также появляется в сополимере СНР-НҚ500. Поэтому спектры продукта полимеризации п-бензохинона и сополимеров п-бензохинона и ГК будут проанализированы с помощью стандартной для ГК методики, предусматривающей интегрирование по областям спектра.

В табл. 11 приведено распределение углерода по структурным фрагментам в исходном препарате ГК, в синтетических гомополимерах и гуминовых сополимерах, полученное путем интегрирования ^{13}C ЯМР спектров по областям, в которых находятся группы сигналов атомов углерода со сходным химическим окружением. Препараты POLY-НҚ и POLY-РС интегрировались по пикам в соответствующих областях.

Таблица 11

Распределение углерода по структурным фрагментам (в % от общего содержания углерода) в привитых сополимерах ГК

Препарат	C=O	COO	CarO	Car	CalkO	CHn	ΣCar	ΣCalk
СНР	5,4	13,1	11,8	47,1	7,2	15,4	58,8	22,6
POLY-НҚ	0,0	0,0	21,9	61,7	0,0	16,4	83,6	16,4
СНР-НҚ100	8,2	11,3	15,4	44,1	6,7	14,4	59,5	21,0
СНР-НҚ250	6,1	8,1	15,2	41,4	14,1	15,2	56,6	29,3
СНР-НҚ500	4,6	8,3	18,3	52,3	6,4	10,1	70,6	16,5
POLY-РС	0,0	4,8	19,1	67,9	0,0	8,1	87,0	8,1
СНР-РС100	8,1	13,1	12,1	46,5	7,1	13,1	58,6	20,2
СНР-РС250	6,6	13,2	14,2	50,9	4,7	10,4	65,1	15,1
СНР-РС500	4,6	10,1	12,4	60,1	2,8	10,1	72,5	12,8
POLY-ВҚ	8,1	10,6	18,2	45,5	10,6	7,1	63,6	17,7
СНР-ВҚ100	10,5	14,5	15,7	45,3	4,7	9,3	61,0	14,0
СНР-ВҚ250	—	—	—	—	—	—	—	—
СНР-ВҚ500	7,5	12,7	16,2	46,2	6,9	10,4	62,4	17,3

Из приведенных данных видно, что интегралы, полученные для карбоксильного углерода и ароматического углерода, связанного с кислородом, качественно довольно хорошо согласуются с титриметрическими данными. Так, количество карбоксильного углерода, нормированное на массу, уменьшается с увеличением количества мономера, введенного в реакцию, а количество углерода в составе фенольных фрагментов значительно выше у гуминовых сополимеров и слабо зависит от количества мономера, введенного в реакцию. Препарат POLY-ВҚ, как и сополимеры ГК и п-бензохинона, по распределению углерода напоминают ГК, а POLY-НҚ и POLY-РС отличаются от ГК большим содержанием

ароматического углерода. Количество ароматического углерода в сополимерах, полученных по новолачному типу, монотонно возрастает с ростом количества мономера, введенного в реакцию, что свидетельствует об увеличении доли новолачных фрагментов в сополимерах.

В целом, проведенное ^{13}C ЯМР исследование гуминовых полимерных производных, позволило установить структурные особенности полученных сополимеров и подтвердить преимущественное образование привитых сополимеров в процессе поликонденсации ГК с гидрохиноном и пирокатехином.

3.4. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых производных и сополимеров

3.4.1. Исследование гуминовых производных и сополимеров методом спектроскопии ЭПР

Окислительно-восстановительную активность ГВ часто связывают с присутствием в их структуре радикалов семихинонного типа, поэтому для характеристики полученных в работе препаратов методом спектроскопии ЭПР было измерено количество свободных радикалов этого типа. Данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

Содержание свободных радикалов семихинонного типа в препаратах исходных и модифицированных ГК

Препарат	Количество свободных радикалов, спин/г·10 ⁻¹⁶	Препарат	Количество свободных радикалов, спин/г·10 ⁻¹⁶
гидроксильированные ГК леонардита		привитые сополимеры и гомополимеры	
СНР	64,8	POLY-HQ	0,2
СНР-OFr	41,4	СНР-HQ100	50,7
СНР-RFr	70,8	СНР-HQ250	53,2
СНР-OEl	41,0	СНР-HQ500	71,7
СНР-REl	56,1	POLY-PC	2,1
СНР-OFe	35,3	СНР-PC100	43,6
СНР-RFe	58,7	СНР-PC250	63,7
		СНР-PC500	59,3
		POLY-BQ	251,1
		СНР-BQ100	213,3
		СНР-BQ250	213,3
		СНР-BQ500	340,1

Значение количества свободных радикалов, полученное для исходного препарата СНР, согласуется с данными приведенными в литературных источниках ($14,9 \cdot 10^{16}$ – $46,4 \cdot 10^{16}$ спин/г) [28].

Для окисленных гидроксильированных производных наблюдается снижение количества свободных радикалов по сравнению с исходным препаратом ГК, которое возрастает до исходного значения при их восстановлении. Этот факт можно объяснить тем, что при взаимодействии с окислителями семихиноны окисляются до хинонов, что ведет к уменьшению количества свободных радикалов. При действии восстановителя образовавшиеся хиноны переходят в семихиноны.

Новолаки не содержат свободных радикалов, так как их хиноидные фрагменты представлены, в основном, орто- и пара-дигидроксибензольными структурами. Сополимеры, полученные с помощью фенолформальдегидной конденсации, по содержанию свободных радикалов не отличаются от исходных ГК.

Самое большое количество свободных радикалов отмечается для продукта полимеризации п-бензохинона и его сополимеров с ГК. Это объясняется тем, что окислительная полимеризация п-бензохинона проходит по радикальному механизму с образованием структуры, состоящей из сопряженных бензольных колец, которая способствует делокализации неспаренных электронов.

3.4.2. Редокс-активность гуминовых производных и сополимеров и ее взаимосвязь со строением

В связи с тем, что основной целью всех использованных методов модификации ГК было получение реагентов, способных к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, то самой важной характеристикой полученных производных является их восстановительная емкость, которая определяется как количество окислителя, восстанавливаемое при взаимодействии с ГВ, нормированное на их массу.

Для количественной оценки данного параметра был использован подход, предложенный Матиесеном в [35], и развитый далее в работе [28]. В его основе лежит реакция восстановления Fe(III) в Fe(II), которая реализуется путем восстановления феррицианида калия ($K_3Fe(CN)_6$) до ферроцианида ($K_4Fe(CN)_6$) в присутствии ГК.

Феррицианид калия представляет собой окислитель, широко используемый в органической химии, в особенности, для окисления фенолов. Большим преимуществом этого реагента является то, что он имеет постоянный окислительно-восстановительный потенциал (0,543 В) в широком диапазоне рН (от 4 до 11). Это позволяет получать сопоставимые результаты при различных рН реакционной смеси. Существенное различие в спектрах поглощения ферри- и ферроцианидов позволяет проводить их фотометрическое определение

при совместном присутствии, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения $K_3Fe(CN)_6$ при 420 нм (при данной длине волны поглощение $K_4Fe(CN)_6$ пренебрежимо мало). В то же время спектры окисленной и восстановленной форм ГК не имеют различий в спектрах поглощения в этой области длин волн. Высокая стабильность обоих комплексов железа предотвращает течение побочных реакций, таких, как лигандный обмен с ГК. Указанные факторы делают феррицианид весьма удобным реагентом для определения окислительно-восстановительной емкости ГК.

Реакцию восстановления феррицианидного комплекса проводили для всего набора модифицированных препаратов ГК, полученных как с использованием методов прямого гидроксирования, так и методами сополимеризации. Для повышения представительности, в исследуемую выборку препаратов включали два препарата ГК торфа (PHF-Sk3-00 и PHF-T7). Определение восстановительной емкости проводили в фосфатном буфере при pH 6 в инертной атмосфере (под током азота). Результаты определения приведены в табл. 13.

Таблица 13

Восстановительная емкость (ммоль/г) природных и модифицированных ГК (n = 3, P = 0,95)

Препарат	$C_B \pm \Delta C^*$	Прирост C_B , % ^{**}	Препарат	$C_B \pm \Delta C$	Прирост C_B , %
гидроксированные ГК леонардита			привитые сополимеры и гомополимеры		
СНР	0,6±0,1		POLY-HQ	2,2±0,2	
СНР-OFr	0,7±0,1	20	СНР-HQ100	1,2±0,2	100
СНР-RFr	0,7±0,1	20	СНР-HQ250	2,9±0,1	380
СНР-OEl	0,6±0,1	0	СНР-HQ500	4,0±0,1	570
СНР-REl	0,6±0,1	0	POLY-PC	2,1±0,1	
СНР-OFe	1,3±0,1	120	СНР-PC100	2,2±0,1	270
СНР-RFe	0,8±0,1	30	СНР-PC250	3,0±0,1	400
ГК торфа			СНР-PC500	2,9±0,4	380
PHF-Sk3-00	0,6±0,1		POLY-BQ	3,9±0,1	
PHF-T7	1,0±0,1		СНР-BQ100	1,2±0,1	100
			СНР-BQ250	1,1±0,1	80
			СНР-BQ500	2,0±0,1	230

* ΔC – доверительный интервал (ммоль/г)

** прирост C_B относительно СНР рассчитывали как: $(C_B - C_B(\text{СНР})) / C_B(\text{СНР}) \cdot 100\%$

Из приведенных данных видно, что гидроксирование ГК не приводит к увеличению восстановительной емкости соответствующих производных, за исключением препарата СНР-ОFe, у которого она возрастает в два раза. Следует отметить, что для этого же препарата по результатам титрования фенольная кислотность была в два раза больше, чем у исходных ГК.

Для индивидуальных полимеров наблюдается гораздо более высокая, по сравнению с исходными ГК, восстановительная емкость. При этом следует учитывать, что они плохо растворимы в растворах щелочей, поэтому для них получен, по-видимому, заниженный результат. Максимальное значение восстановительной емкости среди гомополимеров было найдено для наиболее растворимого полимера - POLY-BQ.

Для всех сополимеризованных препаратов восстановительная емкость была значительно выше, чем для исходного препарата (0,6 ммоль/г), и варьировала в пределах 1,1–4,0 ммоль/г. Найденные значения сопоставимы с данными для почвенных (1,09 ммоль/г), торфяных (2,29 ммоль/г) и речных ГВ (6,5 ммоль/г), полученными в тех же условиях [28]. При минимальной модификации с введением в реакцию 100 мг мономера, максимальное увеличение восстановительной емкости – на 270% – наблюдалось для пирокатехинового сополимера СНР-РС100. Для препаратов СНР-НҚ100 и СНР-ВҚ100 она была выше, чем для СНР, в два раза. Прямая зависимость восстановительной емкости от количества введенного в реакцию мономера наблюдалась только в случае гидрохинонных сополимеров. Максимальное увеличение восстановительной емкости (почти в семь раз) отмечалось у препарата СНР-НҚ500. Все п-бензохинонные сополимеры имели более низкие значения восстановительной емкости по сравнению с пирокатехиновыми и гидрохинонными аналогами. Этот факт можно объяснить сопряжением бензольных колец в структуре продукта полимеризации п-бензохинона, которое стабилизирует промежуточные семихиноны и затрудняет их дальнейшее окисление.

Для выяснения взаимосвязи строения и окислительно-восстановительных свойств ГК для всего набора гуминовых производных, полученных как методами прямого гидроксирования, так и привитой сополимеризации, были проанализированы зависимости восстановительной емкости от содержания кислорода, степени окисленности (О/С) (данные элементного анализа), общей и фенольной кислотности (данные титриметрического анализа), содержания карбонильного углерода, О-замещенного ароматического углерода, общего содержания ароматического углерода (данные спектроскопии ЯМР ^{13}C) и количества свободно-радикальных центров (данные ЭПР-спектроскопии). Для выявления указанных взаимосвязей был использован метод корреляционного анализа.

Статистически значимая зависимость была получена между величиной восстановительной емкости и фенольной кислотностью. График соответствующей зависимости приведен на рис. 22.

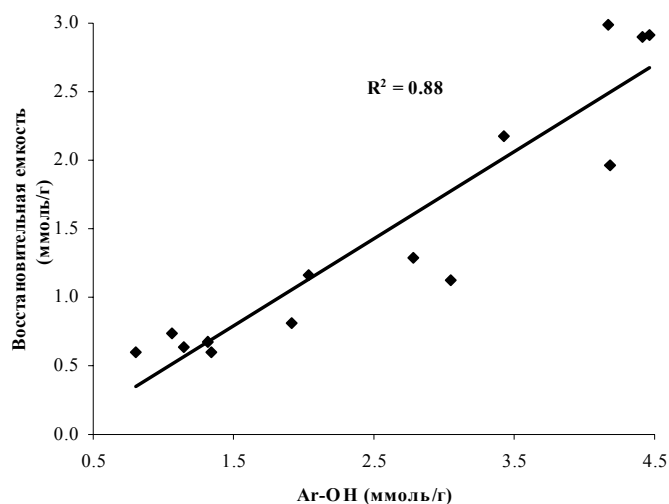


Рис. 22. Корреляционная взаимосвязь восстановительной емкости и фенольной кислотности препаратов ГК.

Найденная зависимость свидетельствует о том, что основной редокс-активной структурной единицей модифицированных ГК являются орто- и пара-дигидроксибензолные фрагменты.

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал перспективность метода направленной химической модификации для получения гуминовых производных с заданными свойствами. При этом из двух предложенных способов получения редокс-активных гуминовых веществ, обогащенных хиноидными фрагментами, явное предпочтение следует отдать методу сополиконденсации по типу фенолформальдегидной конденсации. Восстановительная емкость гуминовых сополимеров, полученных данным способом, оказалась на уровне синтетических гомополимеров, превосходя этот показатель для исходного препарата почти на порядок. В то же время метод прямого гидроксирования оказался неэффективным из-за высокой степени замещения ароматических колец гуминового каркаса.

Выводы

1. Предложено и реализовано два альтернативных подхода к синтезу редокс-активных гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами: введение дополнительных гидроксильных групп в ароматический гуминовый каркас; и проведение сополиконденсации гуминовых кислот с дигидроксибензолами и п-бензохиноном. Показано явное преимущество метода сополиконденсации, который позволяет получать гуминовые сополимеры, превосходящие в несколько раз по восстановительной емкости исходный препарат и гидроксильированные производные.
2. Установлено, что мягкое окисление гуминового ароматического каркаса по реакциям Тойбера (солью Фреми), Фентона ($\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2$) и Эльбса ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) не приводит к существенному возрастанию количества фенольных фрагментов в структуре исходных ГК. Сделан вывод, что низкая эффективность процессов гидроксильирования обусловлена высокой степенью замещения ароматических колец гуминового каркаса.
3. Показано, что фенолформальдегидная поликонденсация гуминовых кислот с о- и п-дигидроксибензолами приводит к получению гуминовых сополимеров с содержанием фенольных фрагментов, в два-четыре раза превышающим исходное. Показано, что оптимальным соотношением реагентов, обеспечивающим высокую редокс-активность полученных сополимеров и максимальную близость их строения гуминовому каркасу, является 100 мг дигидроксибензола на 1 г ГК.
4. Показано, что полимеризация гуминовых кислот с п-бензохиноном приводит к получению гуминовых сополимеров менее редокс-активных, чем обогащенных дигидроксибензольными фрагментами. Сделан вывод, что сопряженная ароматическая сеть, образующаяся при полимеризации п-бензохинона, стабилизирует промежуточные семихиноны и затрудняет их дальнейшее окисление.
5. Найдено, что восстановительная емкость гуминовых сополимеров, обогащенных хиноидными фрагментами, достигает 4,0 ммоль/г, превышая этот показатель для хиноидных гомополимеров, и установлена ее количественная взаимосвязь с содержанием фенольных фрагментов. Сделан вывод о ведущей роли хиноидных фрагментов в окислительно-восстановительных превращениях гуминовых веществ.

Список литературы

1. Орлов Д.С, Садовникова Л.К., Саврова А.Л. Сравнительное изучение сорбционного поглощения тяжелых металлов гуминовыми кислотами различного происхождения. *Докл. РАН, сер. "Геохимия"*, **1995**, 345(4), 1.
2. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhof / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1985**, p. 451.
3. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley&Sons, New York, **1982**, p. 443.
4. Орлов Д.С. Химия почв. Москва, Изд-во МГУ, **1992**, с. 259.
5. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. Москва, Изд-во МГУ, **1963**, с. 242.
6. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.*, **1991**, 17, 635.
7. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes. *Albrecht-Thaer-Archiv.*, **1970**, 14, 3.
8. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. Москва, Изд-во МГУ, **1974**, 177.
9. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. канд. хим. наук., Москва, **1997**.
10. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 2477.
11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Москва, Изд-во МГУ, **1990**, с. 325.
12. Ziechman W. Humistoffe: Probleme, Methoden, Ergebnisse. Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel, **1980**, p. 480.
13. Bollag J.-M., Mayers K. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Sci. Total Environ.*, **1992**, 117/118, 357.
14. Stevenson F.J. Geochemistry of soil humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. John Wiley & Sons, New York, **1985**, 13.
15. Нефтепродукты: методы испытаний. Ч.1. Москва., Изд-во стандартов, **1977**, с. 379.

-
16. Harvey G.R., Boran D. A., Tokar J.M. The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.*, **1983**, *12*, 119.
 17. Perdue E.M. Analytical constraints on the structural features of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, *48*, 1435.
 18. Stuermer D.H., Payne J. R. Investigation of seawater and terrestrial humic substances with carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1976**, *40*, 1109.
 19. Lowe L.E. Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river Delta, British Columbia. *Sci. Total Environ.*, **1992**, *113*, 133.
 20. Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals Part I. The electron spin resonance approach. *Analit. Chim. Acta*, **1990**, *232*, 51.
 21. Lovley D.R., Woodward J., Blunt-Harris E., Hayes L., Phillips E., Coates J. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **1998**, *26*, 152.
 22. Szilagyi M. Valency changes of metal ions in the interaction with humic acids. *Fuel*, **1974**, *53*, 26.
 23. Szilagyi M. Reduction of Fe³⁺ ion by humic acid preparations. *Soil Sci.*, **1971**, *111*, 233.
 24. Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*, **1974**, *184*, 895.
 25. Skogerboe R.K., Wilson S.A. Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 228.
 26. Sunda W.G., Kieber D.J. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates. *Nature*, **1994**, *367*, 62.
 27. Lu X., Johnson W.D., Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 2257.
 28. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, **2001**, *102*, 329.
 29. Gu B., Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, *67*, 3575.
 30. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley-Interscience, New York, **1996**.
 31. Visser S.A. Oxidation-reduction potentials and capillary activities of humic acids. *Nature*, **1964**, *204*, 581.

-
32. Szilagyı M. The redox properties and the determination of the normal potential of the peat-water system. *Soil Sci.*, **1973**, *115*, 434.
33. Österberg R., Shirshova L. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, *61*, 4599.
34. Matthiessen A. Evaluating the redox capacity and the redox potential of humic acids by redox titrations. In *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Eds. Senesi N., Miano T.M. Elsevier, Amsterdam, **1994**, 187.
35. Matthiessen A. Determining the redox capacity of humic substances. *Vom Vasser*, **1995**, *84*, 229.
36. Chen J., Gu B., Royer R.A., Burgos W.D. The role of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. *Sci. Total Environ.*, **2003**, *84*, 167.
37. Steelink C., Tollin G. Stable free radicals in soil humic acid. *Biochim. Biophys. Acta*, **1962**, *59*, 25.
38. Scott D.T., McKnight D.M., Blunt-Harris E.L., Kolesar S.E., Lovley D.R. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 2984.
39. Nurmi J.T., Tratnyek P.G. Electrochemical properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 617.
40. Steelink C., Wershaw R.L., Thorn K.A., Wilson M.A. Application of liquid-state NMR spectroscopy to humic substances. In *Humic Substances II. In Search of Structure*. Eds. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, 281.
41. Griffith S.M., Schnitzer M. Oxidative degradation of soil humic substances. In *Humic Substances II. In Search of Structure*. Eds. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, 69.
42. Передникова З.М., Румянцева З.А., Гарцман Б.Б. Изучение химического состава и строения фузинитовых бурых углей по продуктам их озонирования. *XTT*, **1992**, *1*, 36.
43. Румянцева З.А., Передникова З.М., Гарцман Б.Б. Компонентный состав основной части водорастворимых веществ из продуктов озонирования фузинитовых бурых углей. *XTT*, **1986**, *2*, 77.
44. Hudlický M. Oxidation in organic chemistry. American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, 163.
45. Cook C.D., Woodworth R.C. Oxidation of hindered phenols. II. The 2,4,6-tri-*t*-butylphenoxy radical. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 6242.

-
46. Musso H. Über Phenol-Oxidationen. *Angew. Chem.*, **1963**, *75*, 965.
47. Zimmer H., Lankin D.C., Stephen W.H. Oxidation with potassium nitrosodisulfonate (Fremy's radical). The Teuber reaction. *Chem. Rev.*, **1971**, *71*, 229.
48. Kang N., Lee D.S., Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, **2002**, *47*, 915.
49. Goh K.M., Stevenson F.J. Comparison of infrared spectra of synthetic and natural humic and fulvic acids. *Soil Sci.*, **1971**, *112*, 392.
50. Ladd J.N., Butler J.H.A. Comparison of some properties of soil humic acids and synthetic phenolic polymers incorporating amino derivatives. *Aust. J. Soil. Res.*, **1966**, *4*, 41.
51. Pompe S., Bubner M., Denecke M.A., Reich T., Brachmann A., Geipel G., Nicolai R., Heise K.H., Nitsche H. A Comparison of natural humic acids with synthetic humic acid model substances: characterization and interaction with uranium(VI). *Radiochim. Acta*, **1996**, *74*, 135.
52. Sachs S., Bubner M., Schmeide K., Choppin G.R., Heise K.H., Bernhard G. Carbon-13 NMR spectroscopic studies on chemically modified and unmodified synthetic and natural humic acids. *Talanta*, **2002**, *57*, 999.
53. Hedges J.I. Polymerization of humic substances in natural environments. In *Humic substances and their role in the environment*. Eds. Frimmel F.H., Christman R.F. John Wiley&Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1988**, 45.
54. Flaig W., Beutelspacher H., Reitz E. Chemical composition and physical properties of humic substances. In *Soil components*, Springer-Verlag, New York, **1975**, 4.
55. Karhunen P., Rummakko P., Sipila J., Brunow G. The formation of dibenzodioxocin structures by oxidative coupling. A model reaction for lignin biosynthesis. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4501.
56. Eller W. Studien über Huminsäuren. 4. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren. *Liebigs Ann. Chem.*, **1923**, *431*, 133.
57. Flaig W. Zur Kenntnis der Huminsäuren. 1. Zur chemischen Konstitution der Huminsäuren. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, **1950**, *51*, 193.
58. Ziechmann W. Über Modellreaktionen zur Bildung synthetischer Huminsäuren. 2. Die Synthese von Huminsäuren im neutralen Milieu. *Brennstoff-Chem.*, **1960**, *41*, 334.
59. Flaig W., Salfield J.C. Nachweis der Bildung von Hydroxy-p-Benzochinon als Zwischenprodukt bei der Autooxydation von Hydrochinon in schwach alkalischer Lösung. *Naturwissenschaften*, **1960**, *47*, 516.
60. Flaig W., Salfield J.C. UV-Spektren und Konstitution von p-Benzochinonen. *Liebigs Ann. Chem.*, **1958**, *618*, 117.

-
61. Flaig W., Schulze H. Über den Bildungsmechanismus der Synthesehuminsäuren. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, **1952**, 58, 59.
62. Welte E., Schatz M., Ziechmann W. Über Synthesehuminsäuren (Oxydationsmessungen). *Naturwissenschaften*, **1954**, 41, 213.
63. Lindsey A.D., Peover M.E., Savill N.G. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4558.
64. Kropa E.L., Welcher R.P. Reversible oxidizable and reducible phenolic resins. US pat. 2703792, **1955**.
65. Dalibor H. Über Reduktionsversuche mit anorganischen Redoxsystemen an Austauschersäulen. *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 1955.
66. Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Ленинград, Химия, **1967**, с. 272.
67. Cassidy H.G. Process using vinyl hydroquinone polymers. US pat. 2700029, **1955**.
68. Moulay S., Daly W.H. Chemical reactions on redox polymer precursors – I. Chloromethylation and lithiation. *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 929.
69. Davis J., Vaughan D.H., Cardosi M.F. Preparation and characterization of a novel redox polymer based on salicyl-N-phenylene-1,4-diamine. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 403, 213.
70. Ergozhin E. E., Mukhitdinova B. A., Shoinbekova S. A., Nikitina A. I. New monomer derived from monoethanolamine vinyl ether and 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, and redox resin thereof. *Rus. J. Appl. Chem.*, **2001**, 74, 1907.
71. Piro B., Bazzaoui E.A., Pham M.-Ch., Novak P., Haas O. Multiple internal reflection FTIR spectroscopic (MIRFTIRS) study of the redox process of poly(5-amino-1,4-naphthoquinone) film in aqueous and organic media. *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 1953.
72. Rohm&Haas Co. Redox polymers. GB pat. 1009905, **1965**.
73. Kun K.A. Process of preparing reaction products of a halomethylated cross-linked copolymer and resulting product. US pat. 3173892, **1965**.
74. McBurney C.H. Halomethylated vinyl-aromatic copolymers. US pat. 2629710, **1953**.
75. Santana M.A.E., Baumann M.G.D. Phenol-formaldehyde plywood adhesive resins prepared with liquefied bark of black wattle (*acacia mearnsii*). *J. Wood Chem. Technol.*, **1996**, 16, 1.
76. Calve L.R. Fast cure and pre-cure resistant cross-linked phenol-formaldehyde adhesives and methods of making same. CA pat. 2042476, **1992**.

-
77. Cook P.M., Hess S.L. Organosolv lignin-modified phenolic resins and method for their preparation. US pat. 5010156, **1991**.
78. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grande D., Grenier P. Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics. *Polymer*, **1996**, 37, 1363.
79. Manfredi L.B., O. de la Osa, Fernández N.G., Vázquez A. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer*, **1999**, 40, 3867.
80. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. Москва, Химия, **1983**, с. 280.
81. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. Москва, Изд-во иностранной лит-ры, **1963**, с. 400.
82. Sethna S.M. The Elbs persulfate oxidation. *Chem. Revs.*, **1951**, 49, 91.
83. Grinstead R.R. Oxidation of salicylate by the model peroxidase catalyst iron-ethylenediaminetetraacetato-iron(III) acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3472.
84. Lee Y.-K., Kim D.-J., Kim H.-J., Hwang T.-S., Rafailovich M., Sokolov J. Activation energy and curing behavior of resol- and novolac-type phenolic resins by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 2589.
85. Swift R.S. Organic matter characterization. Part 3. Chemical methods. In *Methods of soil analysis*. **1996**, 1036.
86. Ozdoba D.M., Blyth J.C., Engler R.F., Dinel H., Schnitzer, M. Leonardite and humified organic matter. In *Proc Humic Substances Seminar V*, Boston, MA, March 21-23, **2001**.
87. Lawson G.J., Stewart D. Coal humic acids. In *Humic Substances II. In Search of Structure*. Eds. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, 642.
- 88 Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. Выбор условий регистрации количественных ^{13}C -ЯМР-спектров гумусовых кислот. *Вестник МГУ, сер. 2, химия*, **2000**, 41, 39.