

Чурсина Н.А.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМАТА НАТРИЯ, ВЫДЕЛЕННОГО
ИЗ ВЫВЕТРИВШЕГОСЯ БУРОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРА-КЕЧЕ,
С ПАРА-ТОЛУОЛ СУЛЬФОХЛОРИДОМ**

N.A. Chursina

**THE INTERACTION OF SODIUM HUMATE ISOLATED FROM
WEATHERED BROWN COAL OF KARA-KECHE DEPOSITS, WITH
P WITH PARA-TOLUENE BY SULFOCHLORIDES**

УДК:547.992:553.96:547.553(03)

Показано, что п-толуолсульфохлорид взаимодействует в водно-щелочной среде с гуматом натрия, выделенным из выветрившегося бурого угля месторождения Кара-Кече. Образование гуминовых эфиров п-толуолсульфокислоты подтверждено химическими методами и ИК-спектроскопически.

Abstract: p-toluenesulfonyl chloride was shown to react in aqueous alkaline medium with sodium humate isolated from weathered brown coal of Kara-Kече deposits. The formation of humic esters of p-toluenesulfonic was confirmed by chemical methods and IR spectroscopy.

В связи с ухудшающейся экологической обстановкой в мире важное значение приобретает комплексное безотходное использование полезных ископаемых. Известно, что Кыргызстан богат запасами угля всех стадий углефикации: бурый, каменный, антрацит. Для рационального использования углей Кыргызстана имеет значение проведение поиска нетопливного применения малопригодных для энергетического потребления углей, к которым относится выветрившийся бурый уголь.

При длительном пребывании на открытом воздухе бурые угли существенно изменяются: поверхность их покрывается сетью мелких трещин, по которым они распадаются и образуют большое количество мелочи. Это явление носит название выветривания угля. Выветривание основано на способности бурого угля поглощать кислород воздуха и окисляться.

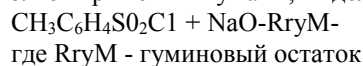
Отличительной особенностью выветрившихся бурых углей является наличие в их составе гуминовых кислот (ГК), содержание которых меняется в широких пределах и может достигать до 90% в органической массе углей в зависимости от стадии метаморфизма, условий залегания и других факторов. Представляет повышенный интерес использование этой группы углей с практической целью получения различных химических веществ.

Гуминовые кислоты, входящие в состав органической массы углей, торфа и почв, не являются четко очерченным классом соединений, это группа естественных темноокрашенных веществ, имеющих общий тип строения, но определенные различия в зависимости от стадии углефикации, степени окисленности и петрографического состава. Их общим и характерным свойством является образование темно

окрашенных растворов при взаимодействии со щелочами. Гуминовые кислоты почвы, торфа, бурого и окисленного каменного угля выделяют щелочной экстракцией, в результате которой образуются гуматы щелочных металлов, а затем, при их подкислении, - гуминовые кислоты.

В основном в литературе представлены исследования химического строения и практического применения гуминовых веществ [1-7].

В научной литературе накоплен обширный опытный материал, касающийся физиологической активности гуминовых кислот, в основном их удобрительных и рост стимулирующих свойств [1,2]. Строение ГК углей не имеет принципиальных отличий от строения гуминовых кислот почв. Имеющиеся различия возникают в зависимости от биоклиматических факторов, степени углеобразования и степени выветривания [1]. Это обстоятельство позволяет применять гуматы, выделенные из углей, в



Гумат натрия был получен из выветрившегося бурого угля месторождения Кара-Кече по известной методике с модификацией, предложенной в [2]. Выделения гуминовых кислот не проводили, т.к. реакция этерификация с п-ТСХ протекает в щелочной среде. Концентрация раствора ГШ была определена высушиванием определенной навески раствора при 105°C в сушильном шкафу и определением веса и процентного содержания сухого остатка.

Пример. В стакан емкостью 300 мл налили 54 мл раствора ГМа (с=4,19%), прибавили 46 мл воды и раствор 2,5 г NaOH в 2,5 мл воды. Нагрели на магнитной мешалке до 50°C и порциями при непрерывном перемешивании в течение 10 мин добавили сельском хозяйстве в качестве удобрений и стимуляторов роста растений, не нарушая экологического равновесия окружающей среды.

Гуминовые вещества относят к возобновляемым, экономически выгодным и экологически безопасным источникам сырья для получения химических продуктов [8].

ГК имеют рыхлый характер структуры, характерный для аморфных веществ. Основой скелета молекул ГК является ароматическая система, содержащая в качестве заместителей гидроксильные (спиртовые и фенольные), карбоксильные, меток-

сильные, а также сложноэфирные и альдегидные группы. ГК имеют элементный состав, изменяющийся в широких пределах. По химическим функциям гуминовые кислоты - это ароматические кислоты и оксиоксокислоты, в которых ароматические ядра невысокой конденсированности объединены группами неароматического характера [9].

Поскольку ГК являются соединениями переменного состава, то химические реакции с их участием имеют свои особенности. Сложность проведения реакции и идентификации полученных продуктов заключается во множестве реакционных центров, по которым возможно взаимодействие, а также в экранировании некоторых из них. Как таковые, химические свойства ГК в литературе представлены недостаточно, и проведение работ в этом направлении представляет актуальную задачу.

Учитывая, что в состав ГК входят спиртовые, фенольные функциональные группы, а также конденсированные ароматические системы, содержащие гидроксильные группы, реальна возможность проведения реакции этерификации. Известно, что со спиртовыми и фенольными ОН-группами в присутствии щелочи или амина легко реагируют сульфохлориды, образуя эфиры сульфокислот. Эфиры сульфокислот являются хорошими алкилирующими агентами и широко применяются. Например, многие из испытанных эфиров алкан и арилсульфокислот используются для борьбы с мясной мухой С [10,11].

В данной работе было исследовано взаимодействие гумата натрия (Ша) с пара-толуолсульфохлоридом (п-ТСХ).

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl} + \text{NaO-Rr}_m \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O-Rr}_m + \text{NaCl}$
 тщательно растертый порошок п-ТСХ в количестве 0,0084 моль. Наблюдали повышение температуры до 55°C. Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отцентрифугировали. Фугат подкислили, довели объем жидкости до 200 мл и оставили при комнатной температуре на 12 часов. Выпавший осадок тщательно промыли дистиллированной водой до отрицательной пробы на ион С1-. Осадок высушили в эксикаторе. Выход 1,788 г. Контроль над ходом реакции и идентификацию полученных продуктов проводили химическим путем и ИК-спектроскопически.

С целью выяснения полноты взаимодействия п-ТСХ с ГbA и для уточнения строения полученного продукта был проведен его щелочной гидролиз. При подкислении гидролизата разбавленным раствором азотной кислоты проба с азотнокислым серебром на ион СГ была отрицательной, что свидетельствует об отсутствии примеси п-ТСХ в полученном продукте. Проба на сульфит-ион (щелочное плавление с последующим испытанием спиртовым раствором йода) дала положительный результат. Это свидетельствует о том, что реакция прошла с образованием гуминовых эфиров пара-толуолсульфокислоты.

В ИК-спектре полученного продукта (рис.) по сравнению со спектром исходного FN а появляется перегиб при 1620 см-1 и широкий уступ 1650-1710 см-1, а также полоса поглощения при 660 см-1, относящаяся к колебаниям связи С-S [12]. Исчезновение полосы поглощения с центром при 3450 см-1, относящейся к валентным колебаниям гидроксильных групп подтверждает тот факт, что в реакцию с п-ТСХ вступили все ОН-группы.

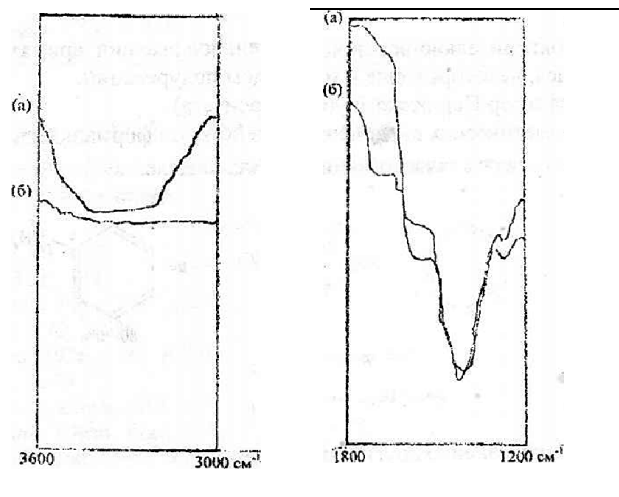


Рис.

ИК-спектры поглощения гумата натрия (а) и продукта взаимодействия гумата ютрия с нартагаул-султ.фохяори.аом (б) в полно-щелочной среде

Таким образом, предложенный метод получения гуминовых эфиров пара-толуолсульфокислоты расширяет синтетические возможности нетопливного использования выветрившихся бурых углей.

Литература:

1. Барчакеев Б.А., Королева Р.П., Стручалина Т.И. Гуминовые кислоты и их значение.-Б.: Илим.-2001.-52 с.
2. Усупбаева Ч.А., Чурсина Н.А., Малосиева Г.А., Жоробекова Ш.Ж. // Изв. НАН КР. 2006. №4. С.40.
3. Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В.//ХТТ. 2001.-№4,- С.4.
4. Супруненко О.И., Еремин И.В., Смирнов Р.Н., Мукачева В.П.// ХТТ. 1993. №5. С.3.
5. Бянбагар Б., Кушнарев Д.Ф., Федорова Т.Е., Новикова Л.Н., Яковлева Ю.Н. и др. //ХТТ. 2003. №1. С.83.
6. Юдина Н.В., Писарева С.И., Саратинов А.С. // ХТТ, 1996. №5. С.3 1.
7. Яркова Т. А. //ХТТ. 2011. №4. С.49.
8. Зеленая» химия в России //Сб. науч. статей/ Под ред. Лунина В.В., Тундо П., Локтевой Е.С. М.: Изд-во МГУ, 2004, 230 с.
9. Русьянова Н.Д. Углекимия. М.: Наука. 2003. 316 с.
10. Алкилирующее вещество - Технический словарь Том 1. Windows Internet Explorer.
11. Арилсульфокислота - Технический словарь Том IV. Windows Internet Explorer.
12. Беллами., Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной лит. 1963. С.504.

Рецензент: к.хим.н. Джорупбекова Ж.