

Чурсина Н.А.

АЗОСОЧЕТАНИЕ ГУМАТА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВЫВЕТРИВШЕГОСЯ БУРОГО УГЛЯ, С ДИАЗОТИРОВАННЫМ ПАРА-НИТРОАНИЛИНОМ

N.A. Chursina

AZOCOUPILING OF SODIUM HUMATE OBTAINED FROM WEATHERED BROWN COAL WITH DIAZOTIZED P-NITROANILINE

УДК: 547-32:631.417.7(575.2) (04)

Разработан метод синтеза азосоединения на основе гумата натрия, полученного из выветрившегося бурого угля, и диазотированного пара-нитроанилина.

На основе ИК-спектров показано, что имеет место электрофильное замещение в ароматических составляющих гумата.

Продукт азосочетания может быть использован в качестве красителя, что позволит расширить сферу практического применения выветрившихся бурых углей.

Ключевые слова:

We developed a method of azocompound synthesis based on sodium humate obtained from weathered brown coal and diazotized p-nitroaniline.

It was shown on the basis of IR spectra that there is an electrophilic substitution in aromatic components of humate. Azocoupling product can be used as a dye, which will expand the field of practical application of weathered brown coal.

Key words:

Кыргызстан богат запасами угля различных марок. На его территории находятся хорошо известные месторождения бурого угля Кара-Кече и Кызыл-Кия. Бурый уголь обладает низкой теплотворной способностью и легко окисляется на воздухе (выветривается). Выветрившийся уголь обычно отправляют в отвалы, так как его применение в качестве энергетического сырья нерентабельно. Накопление большого количества угольных отвалов оказывает отрицательное действие на природу и на ее экологическое состояние в целом. Возникают вопросы, связанные с охраной окружающей среды, волнующие не только экологов и химиков, но и все народонаселение.

Актуальной задачей современности является поиск методов, уменьшающих вредное воздействие последствий жизнедеятельности человека на природу. Одним из таких методов является организация рационального использования отходов угледобычи.

Ранее было показано [1], что выветрившийся бурый уголь месторождения Кара-Кече, запасы которого имеются в достаточном количестве, может быть использован как исходное сырье для получения бензолкарбоновых кислот. Кроме того, выветрившийся уголь представляет собой ценный источник для выделения гуминовых кислот (ГК), содержание которых может достигать, в зависимости от марки угля, 60-85%.

Методика получения ГК заключается в обработке бурого угля растворами щелочных металлов или аммиака, при этом образуются водорастворимые

гуматы. Последующее взаимодействие гуматов с растворами минеральных кислот позволяет выделить в чистом виде гуминовые кислоты.

ГК обладают специфическими биологическими свойствами, они безопасны для природы, не наносят ей вреда. Это открывает возможности для широкого практического использования их во многих областях. ГК – доступный и дешевый источник сырья для получения химически важных продуктов.

Основой структуры ГК являются конденсированные системы, включающие алициклические кольца и ароматические ядра, несущие боковые алифатические цепочки, а также различные функциональные группы при ядре и боковых цепочках, такие как карбонильные, карбоксильные, спиртовые, метоксильные, хиноидные, фенольные и аминоксильные группы.

Химические свойства ГК изучались в основном в рамках установления их строения и в связи с получением конкретных химических продуктов [2-4]. В настоящее время актуальным является поиск путей получения новых производных ГК с целью расширения и интенсификации природно-присущего им комплекса свойств.

Характерной особенностью ГК является наличие фрагментов ароматической структуры с активирующими гидроксильными и азотсодержащими заместителями в их высокомолекулярной матрице.

Такого типа субъединицы характеризуются центрами с повышенными значениями электронной плотности, чем определяется возможность химического превращения с электроположительными реагентами (электрофилами). Электрофильное замещение является важным типом реакций по ароматическому ядру. Часто встречающимися примерами электрофильного замещения в ароматическом ядре являются нитрование, галогенирование, сульфирование, а также реакция азосочетания [5].

Мы остановили свой выбор на реакции азосочетания. Эта реакция интересна тем, что многие продукты азосочетания (азосоединения) под названием азокрасителей представляют обширный и разнообразный оттенками класс синтетических красителей. Кроме того, выбор нами реакции азосочетания был обусловлен следующими факторами:

- Наличие в структуре ГК ароматических составляющих, активированных гидроксильными группами.

- Необходимость проведения реакции в слабощелочной среде, которая требуется для перевода

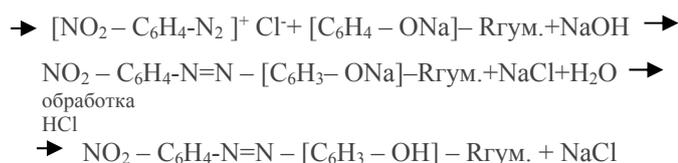
азосоставляющих фенолов в наиболее активную форму – фенолят-ионы. ГК хорошо растворимы в щелочных средах, поэтому вероятнее всего азосочетание может проходить по моно- и поликонденсированным ароматическим структурам, активированным ОН-группами, входящими в матрицу ГК. Кроме того, слабощелочная среда благоприятна для перевода ГК в раствор в виде гуматов, а потому появляется возможность использования непосредственно гуматов без выделения из них гуминовых кислот. Известно, что слабощелочная среда способствует изменению пространственной формы ГК из клубкообразной в линейную и это свойство обеспечивает открытый доступ реагентов к активным центрам [6].

- Мягкие условия азосочетания. При проведении этой реакции не требуются высокая температура и давление.

Цель данной работы – разработка метода препаративного синтеза новых производных ГК на основе реакции азосочетания для практического использования выветрившегося бурого угля.

В реакцию азосочетания в качестве азосоставляющей вводили гуматы натрия, образованные при воздействии на выветрившийся бурый уголь месторождения Кара-Кече 1%-ного раствора гидроксида натрия, без выделения гуминовых кислот. В качестве диазокомпонента был выбран диазотированный пара-нитроанилин, широко используемый при синтезе синтетических красителей. Активной формой диазокомпонента является катион диазония $[\text{ArN}_2]^+$. Реакцию азосочетания можно рассматривать как реакцию замещения водорода в молекуле азосоставляющей замещенной азогруппой $\text{ArN}=\text{N}-$.

СХЕМА РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ



где Rгум. – гуминовый остаток

Диазотирование п-нитроанилина проводили по известной в органической химии методике непосредственно перед азосочетанием [7].

Азосочетание гумата натрия диазотированным п-нитроанилином проводили следующим образом: 2,27 г гумата натрия, доведенного до постоянного веса при комнатной температуре, растворили в 100 мл воды, в стакане объемом 500 мл. Добавили 3,5 г едкого натра в 7 мл воды, хорошо перемешали на магнитной мешалке и добавили порциями свежеприготовленный раствор диазокомпонента (соль диазония была получена из 0,018 М п-нитроанилина, объем 210 мл). Перемешивание проводили при

температуре $+15^\circ\text{C}$ в течение 45 минут. Реакционную смесь вылили в 400 мл воды и выдержали при 15°C в течение 3-х суток. При подкислении соляной кислотой образовался осадок. Осадок центрифугировали и промыли несколько раз водой, затем высушили до воздушно-сухого состояния.

Общий выход 2,93 г. С 53,88; Н 4,85; N 4,37 %.

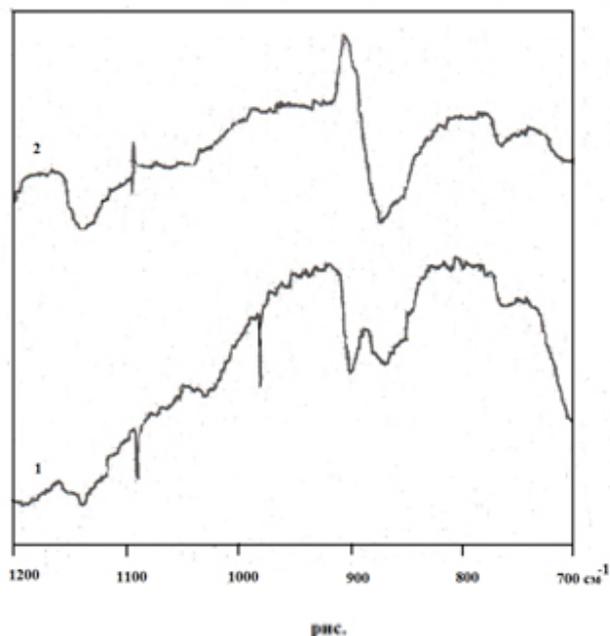
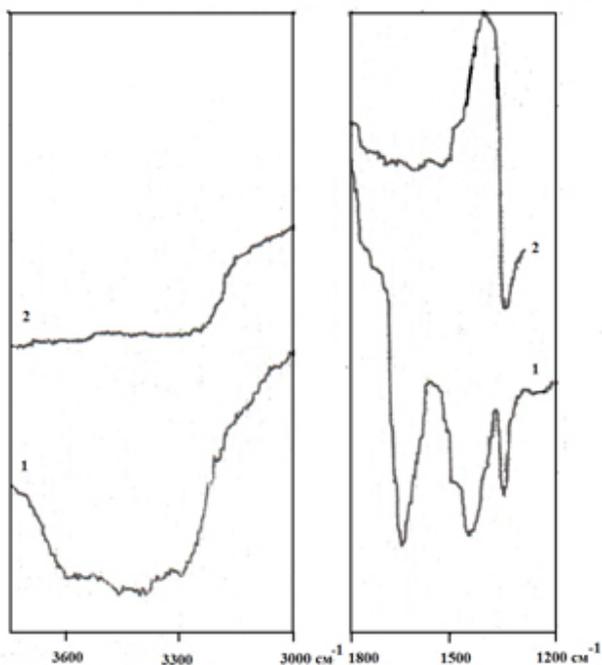
Элементный анализ ГК: С 45,14; Н 5,15; N 1,83 %.

Идентификацию полученного продукта проводили по ИК-спектрам. К сожалению, поглощение $-\text{N}=\text{N}-$ группы нельзя считать характеристическим. Из литературных источников [8, с.390-391] известно: «Малая интенсивность полосы поглощения $-\text{N}=\text{N}-$ и то обстоятельство, что она находится, вероятно, в области 1600 см^{-1} , где наблюдается поглощение ароматических соединений, препятствует, таким образом, установлению каких-либо приемлемых корреляций для этой группы». Поэтому идентификацию полученного продукта мы проводили по нитро-группе NO_2 . Согласно [8, с.423], валентные колебания $-\text{NO}_2$ в ароматических соединениях проявляются в виде полос в области $1570-1500 \text{ см}^{-1}$ и $1370-1300 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре (рис.1) продукта азосочетания, полученном нами, проявляются следующие полосы поглощения: это интенсивная полоса 1650 см^{-1} , перегибы при $1500, 1510, 1520 \text{ см}^{-1}$, интенсивная полоса 1350 см^{-1} , полоса поглощения 1135 см^{-1} , а также полоса поглощения 900 см^{-1} и широкая полоса в области $3600 - 3300 \text{ см}^{-1}$.

Для доказательства правильности отнесения данных полос мы сняли ИК-спектр вычитания гуминовых кислот.

В спектре вычитания (рис.1) выявлены полоса низкой интенсивности 1525 см^{-1} , перегиб низкой интенсивности 1500 см^{-1} , очень сильная полоса 1350 см^{-1} , относящаяся к группе $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} < [8, \text{с.20}]$, а также полоса поглощения 1135 см^{-1} . Известно [5], что при азосочетании электрофильное замещение идет, как правило, в пара-положение к окси-группе ароматического ядра азосоставляющей. Если пара-положение занято, то замещение идет в орто-положение. В [8, с.121] отмечается, что «1,2,4-замещенные можно отличить от других типов соединений по присутствию дополнительной полосы в интервале $1175-1125 \text{ см}^{-1}$ », поэтому полосу поглощения 1135 см^{-1} можно отнести к 1,2,4-замещенным ароматическим соединениям. Помимо этих полос в ИК-спектре вычитания наблюдаются полосы 870 и 765 см^{-1} . Поглощение в низкочастотной области спектра около 850 см^{-1} и около 750 см^{-1} часто наблюдается у ароматических нитросоединений [8, с.431]. Из спектра продукта азосочетания вычитается полоса поглощения 900 см^{-1} , 1650 см^{-1} и широкая полоса в области $3600-3300 \text{ см}^{-1}$, характерные для бурогоугольных ГК.



1 - ИК-спектр азосоединения
2 - ИК-спектр вычитания ГК

Для более четкого отнесения поглощения в области $1570-1500\text{ см}^{-1}$ была проведена модельная реакция азосочетания диазотированного пара-нитроанилина с фенолом. В ИК-спектре продукта азосочетания с фенолом наблюдается резкое снижение интенсивности анти-симметричных колебаний NO_2 группы в этой области, поэтому в продукте азосочетания с ГК эта полоса не проявляется четко. Следует отметить, что на модельном примере пара-нитробензолсульфохлорида, где имеется сильная акцепторная группировка, эта полоса в ИК-спектре проявляется отчетливо.

Таким образом, разработан метод синтеза нового азосоединения, что расширяет синтетические возможности гуматов и гуминовых кислот, полученных из выветрившегося бурого угля. Продукт азосочетания гумата натрия и диазотированного пара-

нитроанилина может найти применение в качестве красителя, что имеет значение для рационального использования отходов угледобычи.

Литература:

1. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И., Фомина А.С., Шполянская Е.И. // ХТТ. 1968. №2. С.86.
2. Гуминовые вещества в биосфере. М: Наука, 1993. 236с.
3. Русьянова Н.Д. Углекислота. М.:Наука, 2003. 316 с.
4. Яркова Т.А., Гульмалиев А.М. // ХТТ. №5. С.3.
5. Пальм В.А.. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
6. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. // ХТТ.-1987.-№3.- С.34.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Перевод с нем. 1968. С.319-328.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Перевод с англ. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

Рецензент: д.хим.н. Турдумамбетов К.