

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ—ГАЗ

С.Л.Хилько, М.И.Рогатко, Р.А.Макарова, Р.Г.Семенова, О.И.Невечеря, А.С.Хилько

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF AMINO DERIVATIVES OF HUMIC ACIDS AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THEIR SURFACE LAYERS AT THE LIQUID—GAS INTERFACE

S.L.Khil'ko, M.I.Rogatko, R.A.Makarova, R.G.Semenova, O.I.Nevcherya, A.S.Khil'ko

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, sv-hilko@yandex.ru

Методом твердофазного механохимического синтеза в реакции гуминовых кислот с гуанидином получены аминогуминовые производные. Физико-химические свойства синтезированных продуктов изучены методами ИК-, УФ-спектроскопии и потенциометрии. Вискозиметрическим методом определены величины средней молекулярной массы фракций гуминовых кислот. На основании приведенных данных было показано, что в результате механохимической реакции возможно введение в структуру макромолекулы гуминовых кислот аминогрупп. Полученные методом твердофазного синтеза аминогуминовые кислоты сочетают свойства анионных и катионных поверхностно-активных веществ. Исследованы дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов продуктов реакции на границе раздела жидкость-газ. Показано, что реакция аминирования может протекать по гидроксильным группам макромолекулы гуминовой кислоты. Дилатационные реологические свойства солей гуминовых кислот подобны свойствам гибкоцепных белковых молекул.
Ключевые слова: гуминовая кислота, гуанидин, механохимические реакции, аминирование, ИК и УФ спектроскопия, потенциометрия, дилатационная реология

Для цитирования: Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечеря О.И., Хилько А.С. Механохимический синтез аминопроизводных гуминовых кислот и реологические характеристики их адсорбционных слоев на границе раздела жидкость—газ // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2020. №5(121). С.113-116. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).113-116](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).113-116).

Amino-humic derivatives were obtained by the method of solid-phase mechanochemical synthesis in the reaction of humic acids with guanidine. The physicochemical properties of the obtained products were studied by IR and UV spectroscopy, potentiometry. Using the method of viscometry, the average molecular weight of the fractions of humic acids was determined. Based on the data presented, it was shown that as a result of a mechanochemical reaction, it is possible to introduce amino groups into the structure of the macromolecule of humic acids. Amino-humic acids obtained by the method of solid-phase synthesis combine the properties of anionic and cationic surfactants. The dilatation rheological characteristics of the surface layers of solutions of reaction products at the liquid-gas interface were studied. It was shown that the amination reaction can proceed along the hydroxyl groups of a humic acid macromolecule. The dilatational rheological properties of humic acid salts are similar to the behavior of flexible chain protein molecules.

Keywords: humic acid, guanidine, mechanochemical reactions, amination, IR and UV spectroscopy, potentiometry, dilatation rheology

For citation: Khil'ko S.L., Rogatko M.I., Makarova R.A., Semenova R.G., Nevecherya O.I., Khil'ko A.S. Mechanochemical synthesis of amino derivatives of humic acids and rheological characteristics of their surface layers at the liquid—gas interface // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2020. №5(121). С.113-116. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).113-116](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).113-116).

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений. Разработка методов структурного модифицирования гуминовых веществ путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов является перспективным направлением создания новых материалов с заданными свойствами.

Актуальной задачей современной химии является разработка методов направленной химической модификации природных соединений и исследование их физико-химических свойств с целью создания новых типов эффективных продуктов с заданными

свойствами [1,2]. В настоящее время механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [3-5].

Целью работы было исследование возможности проведения реакции аминирования гуминовых кислот гуанидином методом твердофазного синтеза и исследование реологических свойств поверхностных слоев растворов продуктов реакции на границе раздела жидкость—газ. Такие соединения могут проявлять свойства бифункциональных ПАВ, сочетающих свойства анионных (за счет $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп) и катионных ПАВ при введении аминогрупп.

Экспериментальная часть

1. Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при температуре 100°C (ГК₁₀₀). Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5% раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH.

2. Механохимическую реакцию проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$). После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимого непрореагировавшего гуанидина. Нерастворимое в воде производное гуминовой кислоты отделяли центрифугированием.

3. ИК спектры записывали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr (концентрация гуминовых кислот в таблетке составляла 0,5%).

4. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Genesys 10S UV-Vis, Thermo Electron Corp. в 0,05 н растворах NaOH.

5. Количество активных кислых групп (-COOH и -OH) определяли методом потенциометрического титрования. Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы натриевых солей гуминовых кислот (0,05%) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta\text{pH} / \Delta V = f(V_{\text{HCl}})$.

6. Величины средней молекулярной массы (\bar{M}) фракций ГК измеряли вискозиметрическим методом, используя методику определения величины \bar{M} для гуминовых соединений, согласно [6,7].

7. Дилатационный модуль вязкоупругости ($|E|$, мН/м) поверхностных слоев измеряли методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) [8].

Результаты и их обсуждение

В ИК спектре аминопроизводного ГК наблюдаются изменения по сравнению с исходным реагентом (рис.1). В спектре продукта взаимодействия с гуанидином в области 1600—1700 см⁻¹ регистрируется широкая полоса поглощения в результате наложения полос поглощения C=O гуминового фрагмента, валентных C=N и деформационных NH₂ – колебаний гуанидиновой части. Кроме того, в области 1000—

1200 см⁻¹ наблюдается изменение по сравнению с исходной гуминовой кислотой, также свидетельствующее о механохимическом взаимодействии ГК с гуанидином.

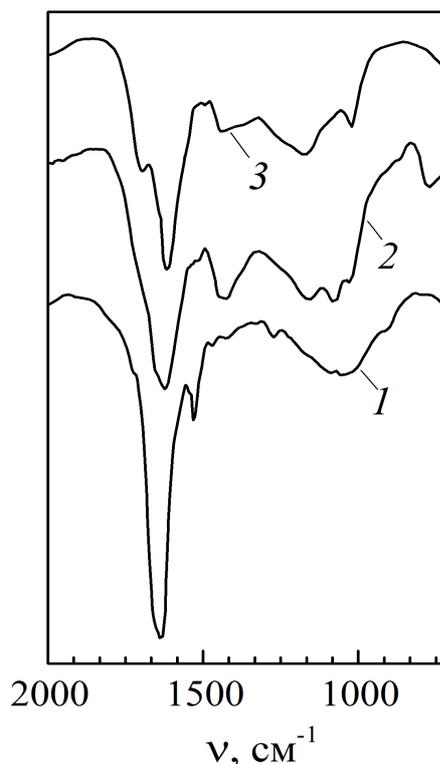


Рис.1. ИК спектры: 1 — гуанидин, 2 — аминогуминовая кислота (ГК_{амин}), 3 — исходный образец ГК (ГК_{исх})

Для описания молекулярных свойств гуминовых веществ широко используется электронная спектроскопия. Соотношение между ароматической и алифатической частями в макромолекулах гуминовых соединений принято характеризовать отношением оптических плотностей полос поглощения при 465 нм и 665 нм, E_{465} / E_{665} [9,10]. Низкие значения отношения E_{465} / E_{665} указывают на преобладание конденсированных ароматических фрагментов, в то время как высокие значения величины этого отношения указывают на преобладание алифатических фрагментов в структуре макромолекул гуминовых веществ

Как следует из таблицы, для образцов аминопроизводного ГК соотношение E_{465} / E_{665} выше, чем у немодифицированной формы.

Возможно, при механохимической реакции с гуанидином происходит выраженная деструкция связей в макромолекуле гуминовой кислоты, которая приводит к увеличению доли алифатических фрагментов. Результаты потенциометрического титрования показали существенные различия между немодифицированным образцом ГК и его аминированной формой, у которой уменьшается количество активных гидроксильных групп и увеличивается количество карбоксильных групп. Уменьшение количества гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот после механохимических реакций с гуанидином указывает на возможность его взаимодействия с -ОН группами ГК [11]. Возрастание количества карбоксильных групп при аминировании ГК может быть

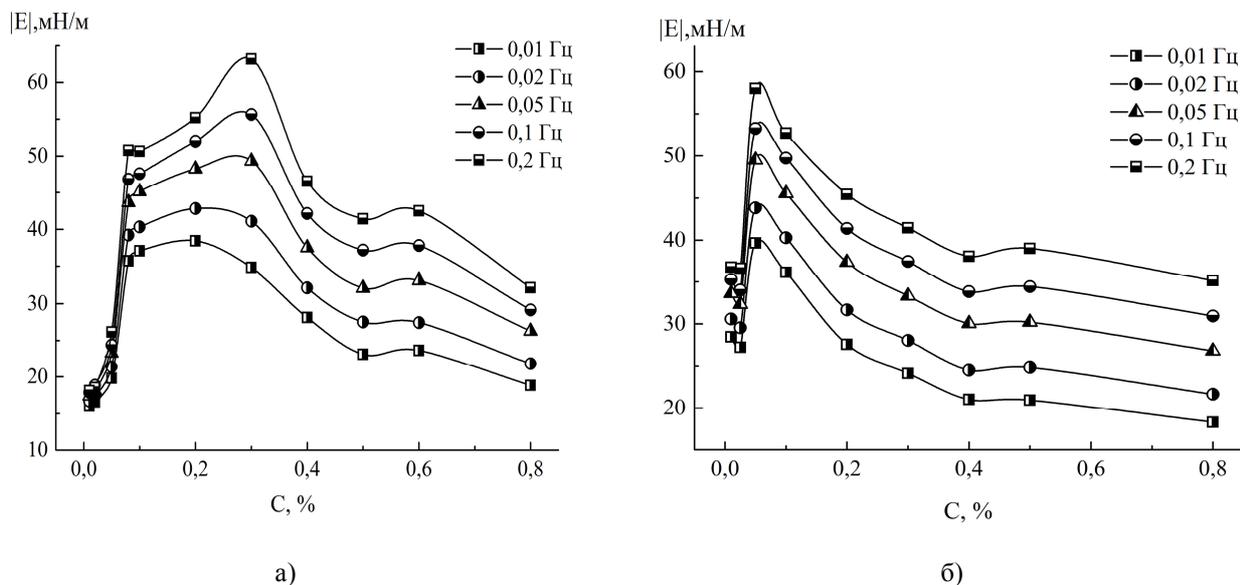


Рис.2. Изменение величины модуля вязкоупругости ($|E|$) от концентрации солей гуминовых кислот при разных частотах осцилляции капли (Гц): а — исходный гумат натрия, б — аминокумат натрия

обусловлено окислением фрагментов макромолекулы при механохимическом воздействии. Кроме того, при механохимическом воздействии несколько снижается средняя молекулярная масса (\bar{M}) аминокуминовой кислоты по сравнению с исходным образцом ГК.

Характеристики образцов гуминовых кислот

Образец ГК	[ОН], мг-экв/г	[СООН], мг-экв/г	E_{465}/E_{665}	\bar{M}
Исходный образец ГК	3,2	3,2	5,05	14000
Аминокуминовая кислота	1,6	4,8	6,04	12500

Можно полагать, что продуктом механохимической реакции гуминовой кислоты с гуанидином является аминокуминовая кислота, которая будет сочетать свойства анионного и катионного ПАВ. Введение аминогрупп в структуру макромолекулы гуминовой кислоты может оказывать влияние на поверхностно-активные свойства и процесс формирования адсорбционных слоев таких ПАВ на межфазных границах. Дилатационные реологические характеристики поверхности раздела фаз позволяют получать новую важную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев высокомолекулярных полиэлектролитов.

Как следует из рис.2, зависимости $|E| = f(C)$ для исходного образца гумата натрия и его модифицированного производного имеют выраженный максимум. Для исходного образца максимальные значения модуля вязкоупругости наблюдаются при концентрации $C \approx 0,2 \div 0,3\%$, а для аминокуминовой кислоты — при $C \approx 0,05\%$.

Такой характер зависимостей является следствием уменьшения молярной поверхности полиэлек-

тролита в поверхностном слое с ростом адсорбции. Подобное поведение свойственно белкам с гибкими цепями [12]. Гибкоцепные молекулы белковых полиэлектролитов по сравнению с глобулярными в большей степени способны изменять молярную поверхность на границе раздела фаз. Смещение максимума функции $|E| = f(C)$ в сторону меньших значений величины C для растворов аминокуминовой кислоты указывает на предельное заполнение поверхностного слоя при меньших концентрациях по сравнению с исходным образцом и большую способность изменять молярную поверхность при адсорбции на границе раздела жидкость—газ.

Полученные методом твердофазного синтеза аминокуминовые кислоты сочетают свойства анионных ПАВ и катионных и могут оказаться полезными в качестве регуляторов физико-химических свойств в дисперсных системах различного назначения.

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 816 с.
2. Смирнова И.Г., Трифонова Ж.П., Катруха Г.С. Направленная химическая модификация антибиотиков пептидной группы // Вестник МГУ. Сер.2. 2006. Т.47. №2. С.149-155.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Авакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
4. Baláz P. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol.42. P.7571-7637.
5. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т.75. №3. С.203-216.
6. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Ротова Г.М. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфа и бурого угля // Химия тверд. топлива. 2011. №1. С.3-8.
7. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight // J. Colloid and Interface Sci. 2005. Vol.284. №2. P.463-469.

8. Loglio G., Pandolfini P., Miller R. et al. Studies in interface science. Novel methods to study interfacial layers // Amsterdam: Elsevier, 2001. Vol.11. P.439-483.
 9. Naidja A., Huang P.M., Anderson D.W., Kessel C.V. Fourier transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO₂ and N fertilization // Applied Spectroscopy. 2002. Vol.56. №3. P.318-324.
 10. Chen J., Gu B., LeBoeuf E.J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions // Chemosphere. 2002. V.48. P.59-68.
 11. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск, 2006. 130 с.
 12. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. Surface dilational modulus or Gibbs' elasticity of protein adsorption layers // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol.108. P.9173-9176.
- References**
1. Ovchinnikov Yu.A. Bioorganicheskaya khimiya [Bioorganic chemistry]. Moscow, Prosveshchenie, 1987. 816 p.
 2. Smirnova I.G., Trifonova Zh.P., Katrukha G.S. Napravlenaya khimicheskaya modifikatsiya antibiotikov peptidnoy gruppy [Addressed chemical modification of peptide group antibiotics]. Vestnik MGU, ser. 2, 2006, v.47, no.2, p.149-155.
 3. Fundamental'nye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologiy [Fundamentals of Mechanical Activation, Mechanosynthesis and Mechanochemical Technologies] / ed. by Avakumov E.G. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2009. 342 p.
 4. Baláz P. and all. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. Chem. Soc. Rev., 2013, vol. 42, pp. 7571-7637.
 5. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. Uspekhi khimii, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203-216.
 6. Sivakova L.G., Lesnikova N.P., Kim N.M., Rotova G.M. Fiziko-khimicheskie svoystva guminovykh veshchestv torfa i burogo uglya [Physicochemical properties of the humic substances of peat and brown coal]. Khimiya tverd. topliva, 2011, no. 1, pp.3-8.
 7. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight. J. Colloid and Interface Sci., 2005, vol. 284, no. 2, pp. 463-469.
 8. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., et al. Studies in interface science. Novel methods to study interfacial layers. Amsterdam: Elsevier, 2001, vol. 11, pp. 439-484.
 9. Naidja A., Huang P.M., Anderson D.W., Kessel C.V. Fourier transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO₂ and N fertilization. Applied Spectroscopy, 2002, vol. 56, no. 3, pp. 318-324.
 10. Chen J., Gu B., LeBoeuf E.J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. Chemosphere, 2002, vol.48, pp.59-68.
 11. Reznikov V.A. Khimiya azotsoderzhashchikh organicheskikh soedineniy [Chemistry of nitrogen-containing organic compounds]. Novosibirsk, 2006. 130 p.
 12. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. Surface dilational modulus or Gibbs' elasticity of protein adsorption layers. J. Phys. Chem. B., 2004, vol.108, no. 26, pp. 9173-9176.