

6. Reynolds E. // Lancet Neurol., 2006. — Vol. 5(11). — P. 949–960.
7. Gupta N., Saleem A., Kotz B., Osman S. // Clin Cancer Res., 2006. — Vol. 1512(10). — P.3115–3123.
8. Vickers A.J., Kuo J., Cassieth B.R. // J. Clin. Oncol., 2006. — Vol. 24. — P. 136–140.
9. Tang Y., Zhou L., Gunnet J.W. // Biochem Biophys Res Commun., 2006. — Vol. 345(1). — P.29–37.
10. Devis M.B., Austin J., Partridge D.A. Vitamins C. Its Chemisrty and Biochemisrty. Royal Society of Chemisrty, Cambridge, 1998. — 168 p.
11. Fenaux P., Wang Z.Z., Degos L. // Curr. Top Microbiol Immunol., 2007. — Vol. 313. — P. 101–128.
12. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖПХ, 2009. — Т. 82. — Вып. 1. — С. 99–102.
13. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Наук. пр. ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2009. — №12(144). — С.98–101.
14. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн., 1970. — Т. 36. — С. 1040.
15. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
16. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals 5E. Elsevier Science, 2003. — 608 p. — ISBN-10: 0-7506-7571-3.

© Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2010

Поступила в редакцию 5.01.2010 г.

УДК 552.57:543.24

Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Методом обратного потенциометрического титрования исследовано влияние концентрации растворов солей гуминовых кислот на содержание карбоксильных и гидроксильных групп в структуре их молекул. Установлено, что количество активных функциональных групп зависит от концентрации гумата натрия в растворе: с увеличением концентрации число доступных функциональных групп уменьшается. Показано, что баритовый и ацетатный методы определения содержания кислых групп в молекулах гуминовых кислот дают заниженные результаты по сравнению с методом обратного потенциометрического титрования.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, содержание карбоксильных и гидроксильных групп, потенциометрическое титрование.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой сложную смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений алициклической, гидроароматической, ароматической и гетероциклической природы. Несмотря на то, что ГК — это смесь органических веществ нерегулярной структуры, их макромолекулам присущ ряд внутренних закономерностей. Гуминовые кислоты относят к классу полиоксиполикарбоновых кислот, которые являются природными полиэлектролитами. В общем виде брутто-формула ГК: $C_xH_yN_zO_pS_qM_r + (Al_2O_3)_l (SiO_2)_m (H_2O)_n$, где М — ионы металлов [1]. В состав макромолекул ГК могут входить различные гидрофильные функциональные группы, прежде всего, карбоксильные, гидроксильные, хинонные, аминогруппы.

Известно, что концентрация растворов влияет на степень связывания протонов молекулами гуминовых кислот [2]. В этой связи, концентрация ГК должна также оказывать влияние и на содержание активных (доступных) кислотных групп в их молекулах. В литературе этот вопрос не освещен.

Целью работы было исследование влияния концентрации растворов солей гуминовых кислот на результаты обратного потенциометрического титрования и сопоставление их с данными определения кислых групп в структуре молекулы ГК баритовым и ацетатным методами.

Экспериментальная часть

1. Объекты исследования.

В качестве исходного сырья для получения нативных гуминовых кислот, а также их натриевых солей использовали бурый уголь Александрийского месторождения (Украина). Элементный анализ гуминовых кислот проводили, согласно [3]. Количество кислорода определяли по разности между массой образца и суммарной массой всех других элементов, входящих в его состав.

Нативный гумат натрия получали из аналитической пробы бурого угля однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0,1$ н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температуре 20°C. 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 ГК сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 80°C. Растворы гумата натрия для исследований получали растворением сухих ГК в 0,1 н. растворе NaOH. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов гуматов натрия составляет примерно 20000 [4].

2. Методика проведения обратного потенциометрического титрования.

Для титрования брали 50 мл растворов гумата натрия различных концентраций (0,01–1,0%) в 0,1 н растворе NaOH и добавляли 0,1н раствор HCl (V , мл) до выпадения осадка гуминовой кислоты. Значение pH растворов измеряли на pH-метре Metrohm 744 pH Meter (Швейцария). Показания прибора фиксировали, когда значение изменялось за 15 минут не больше, чем на 0,1 единицу pH. Конечную точку титрования определяли как максимумы на дифференциальной кривой $\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V, \text{HCl})$ [5].

3. Методика определения общей кислотности баритовым методом.

Для определения общего содержания кислых групп в образцах ГК использовали баритовый метод [6]. Навески гуминовых кислот помещали в колбы с притертыми пробками, заливали 50 мл 0,1н спиртового раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, встряхивали в течение 18 ч и затем отстаивали в течение 4 дней. Из осветленного слоя над осадком ГК отбирали по 5 мл жидкости в колбу объемом 200 мл, аликвотную часть раствора разбавляли 100 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды. Титрование избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ проводили 0,1н стандартным раствором HCl с помощью микробюретки. Точку эквивалентности определяли по изменению окраски фенолфталеина. Параллельно проводили холостое определение для аликвоты дистиллированной воды, в которую вносили такое же количество $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Общее содержание кислотных групп рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{(V_0 - V_{\text{HCl}}) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V_1}{m \cdot V_2},$$

где: n — общая кислотность, мг-экв/г; V_0 — объем HCl, израсходованный на титрование холостого раствора, мл; V_{HCl} — объем HCl, израсходованный на титрование образца, мл; C_{HCl} — концентрация HCl, г-экв/л; m — масса твердого вещества ГК в аликвоте, г; V_1 — начальный объем Ba(OH)₂, равный 50 мл; V_2 — объем аликвотной части раствора, используемой для конечного титрования, мл.

4. Методика определения карбоксильных групп ацетатным методом.

Навеску ГК обрабатывали 2 мл этилового спирта, добавляли 10 мл 0,1н раствора ацетата натрия, 40 мл свежевскипяченной дистиллированной воды и перемешивали при 100°C в колбе с обратным холодильником 40 минут. Осадок отфильтровывали, тщательно промывали 100 мл дистиллированной воды, а выделившуюся уксусную кислоту оттитровывали 0,05н раствором KOH в присутствии фенолфталеина. Содержание карбоксильных групп рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} \cdot V_1}{m \cdot V_2},$$

где: n — количество карбоксильных групп, мг-экв/г; V_{KOH} — объем KOH, израсходованный на титрование образца, мл; C_{KOH} — концентрация KOH, г-экв/л; m — масса твердого вещества ГК в аликвоте, г; V_1 — объем, равный 152 мл; V_2 — объем аликвотной части раствора, используемой для титрования, мл.

Результаты и их обсуждение

Гуминовые кислоты из разных природных источников могут существенно различаться по элементному составу, количеству функциональных ионогенных групп, степени конденсированности молекул, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов, молекулярной массе и др. [1, 7, 8]. Молекулярная структура ГК из разных источников существенно различается, так же, как отличаются друг от друга структура и строение этих источников.

В табл. 1 приведен элементный состав образцов ГК из бурого угля (по данным настоящей работы) и средний элементный состав ГК различного происхождения (по данным работы [9], являющейся результатом статистической обработки анализов 650 препаратов ГК). Согласно данным таблицы, гуминовые кислоты бурого угля близки по своему составу к ГК торфа.

Таблица 1. Элементный состав гуминовых кислот различного происхождения по результатам настоящей работы (*) и по данным [9].

Препарат	Содержание элементов, %					Атомные отношения	
	C	H	O	N	S	O/C	H/C
ГК бурого угля*	57,87	5,05	33,58	3,0	0,5	0,44	1,05
ГК почв	55,4	4,8	36,0	3,6	0,8	0,50	1,04
ГК торфа	57,1	5,0	35,2	2,8	0,4	0,47	1,04
ГК вод	51,2	4,7	40,4	2,6	1,1	0,60	1,12
ГК морских донных отложений	56,3	5,8	31,7	3,8	3,1	0,45	1,23

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 ГК ароматических фрагментов. Если это отношение находится в диапазоне 1,0 < H/C < 1,4, то структура ГК носит преимущественно алифатический характер [10]. В соответствии с этим положением и данным табл. 1, в структуре образцов ГК, исследуемых в этой работе, должны

присутствовать как конденсированные ароматические ядра, так и фрагменты с линейным строением. Приведенные на рис. 1 вероятные молекулярные фрагменты гуминовых кислот по Орлову-Чукову [1, 11] и Стивенсону [12], которые представляют собой минимальные по размеру части молекулы ГК,

Негидролизуемая часть молекулы ГК

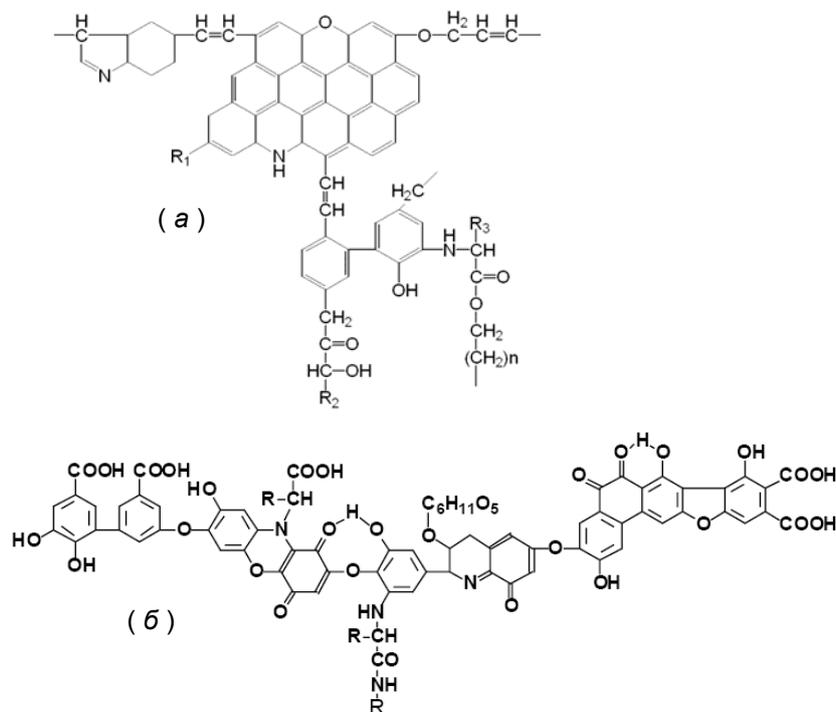


Рис. 1. Схема строения структурной ячейки гуминовой кислоты по Орлову-Чукову (а) [1, 11] и по Стивенсону (б) [12]

которые содержат все важнейшие структурные составляющие.

На рис. 2 приведены кривые обратного потенциометрического титрования раствора нативного гумата натрия. На кривой титрования наблюдается два слабо выраженных перегиба.

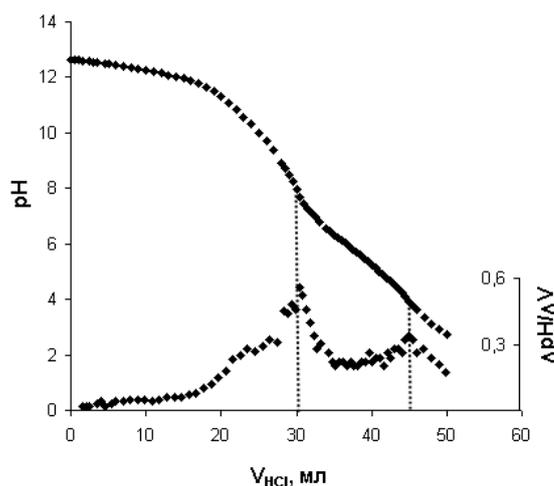


Рис. 2. Кривая обратного потенциометрического титрования нативного гумата натрия и ее дифференциальная форма ($C_{ГН} = 1,0$ мас.%)

Дифференциальные кривые имеют два максимума: первый соответствует оттитровыванию фенольных гидроксидов, а второй — карбоксильных групп

гуминовой кислоты. По дифференциальным кривым обратного потенциометрического титрования определяли количество кислотных групп каждого вида. Количество карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп в нативной гуминовой кислоте в зависимости от концентрации представлено в таблице 2.

Таблица 2. Функциональный состав гуминовых кислот из бурого угля

Концентрация препарата в растворе, мас. %	Количество функциональных групп, мг-экв/г			
	Потенциометрическое титрование			Баритовый метод
	COOH	OH	COOH+OH	COOH+OH
0,01	10,0	72,5	82,5	—
0,10	6,5	15,0	21,5	11,0
0,50	3,4	6,2	9,6	9,0
0,76	3,16	6,18	9,34	8,42
1,00	3,0	6,0	9,0	—

Количество активных кислых функциональных групп, полученное в данной работе при высоких концентрациях ГН (0,76–1,00 мас.%) на 2 мг-экв/г выше по сравнению с результатами работы [13], в которой образцы ГК бурого угля Александрийского месторождения анализировали при помощи прямого потенциометрического титрования.

Из данных табл. 2 следует, что количество функциональных групп зависит от концентрации гумата натрия в растворе. Эти данные согласуются с результатами работы [2], в которой экспериментально и на основе расчетов при помощи модели Доннана было показано, что степень связывания протонов зависит от концентрации ГК: чем ниже их концентрация в растворе, тем выше степень связывания протонов.

Уменьшение количества активных функциональных групп с увеличением концентрации ГН может быть связано с агрегацией молекул. Так, в работе [14] показано, что размеры молекул ГК могут значительно увеличиваться за счет образования агрегатов при увеличении концентрации раствора. Кроме того, молекулы гуминовых кислот могут изменять свою конформацию от гибкой линейной цепи при низких концентрациях раствора до жестких клубков при высоких концентрациях [15, 16]. В результате чего часть функциональных групп оказывается внутри клубков или экранирована фрагментами молекулы и является стерически недоступной.

В диапазоне концентраций ГН 0,5–1,0 мас.% количество функциональных групп практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что при таких концентрациях система является относительно стабильной, то есть не происходит ни агрегирования молекул, ни конформационных изменений.

Количество функциональных групп в гуминовых кислотах, определенное баритовым методом, также зависит от концентрации ГК в растворе, однако оно ниже, чем определенное при помощи метода потенциометрического титрования. Возможно, это связано с плохой растворимостью гуминовых кислот в воде. При этом активными являются только те функциональные группы, которые находятся на поверхности агрегата ГК.

Содержание карбоксильных групп, определенное Na-ацетатным методом, составляет 1,45 мг-экв/г при концентрации ГК 0,50 масс. %, что значительно ниже по сравнению с результатами потенциометрического титрования.

Таким образом, установлено, что количество доступных функциональных групп в структуре молекул зависит от концентрации солей гуминовых кислот в растворе. Показано, что баритовый и ацетатный методы дают заниженные результаты по сравнению с методом обратного потенциометрического титрования.

Литература

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал, 1997. — № 2. — С. 56–63.
2. Vidali R., Remoundaki E., Tsezos M. An experimental and modeling study of humic acid concentration effect on H⁺ binding: Application of the NICA–Donnan model // Journal of Colloid and Interface Science, 2009. — V. 339. — P. 330–335.
3. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. — М.: Недра, 1983. — 304 с.
4. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. О молекулярных весах гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1972. — № 2. — С. 10–17.
5. Скотт Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 453 с.
6. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наукова думка, 1980. — 168 с.
7. Орлов Д.С. Органическое вещество почв России // Почвоведение, 1998. — № 9. — С. 1049–1057.
8. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. ...Дис. докт. хим. наук. — М.: МГУ, 2000.
9. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // Org. Geochem., 1991. — V. 17. — P. 635–648.
10. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. — М.: МГУ, 1974. — 177 с.
11. Орлов Д.С., Чуков С.Н. Гуминовые кислоты: функции и особенности строения // Сб. тезисов IV съезда Докучаевского общества почвоведов. Новосибирск, 2004. — Т. 1. — С. 323.
12. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y.: Wiley Interscience, 1982. — P. 221–237.
13. Вехов В.А., Кузнецова Л.М. Кажущиеся константы диссоциации активных групп гуминовых кислот Александровского бурого угля // Химия твердого топлива, 1968. — № 2. — С. 121–124.
14. Pranzas P.K., Willumeit R., Gehrke R., Thieme J., Knöchel A. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy // Anal. Bioanal. Chem., 2003. — V. 376. — P. 618–625.
15. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. О конформационной изменчивости гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1987. — № 3. — С. 34–37.
16. Ghosh K., Schnitzer M. Macromolecular Structures of Humic Substances // Soil Sci., 1980. — V. 129. — P. 266–276.

© Ковтун АИ., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

УДК 547.879:547.022:620.197.3

Дорошенко Т.Ф., Лящук С.Н. (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗАСУЛЬТОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Синтезирован ряд N-алкилзамещенных азасульфонов (5-метил-4-фенил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид (I), 4-(4-хлор-фенил)-5-метил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(II), 4-фенил-5-пропил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]-оксатиазепин-2,2-диоксид(III), 5-бутил-4-фенил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(IV), 5-бутил-4-(4-хлорфенил)-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(V)) и изучены их ингибиторные свойства. Максимальным противокоррозионным эффектом (Z = 92,6%) обладает азасульфтон(V). Обнаруженные закономерности зависимости "защитный эффект – структура" объяснены одновременным действием двух факторов: стерическим адсорбционно-блокировочным