

УДК 544.463+532.612+631.4  
DOI 10.26456/vtchem2022.3.12

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СВОЙСТВА

С.Л. Хилько, В.С. Шелест, М.И. Рогатко,  
Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

В условиях механохимического синтеза показана возможность получения этоксиаминных производных гуминовых кислот при их взаимодействии с полиэтиленгликолем и мочевиной или циангуанидином. Свойства синтезированных продуктов изучены методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и тензиометрии. На основании приведенных данных было показано, что в результате механохимической реакции возможно одновременное введение этокси- и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот. Этоксиаминогуминовые кислоты проявляют выраженные поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз водный раствор – воздух.

**Ключевые слова:** гуминовая кислота; полиэтиленгликоль; мочевина; циангуанидин; механохимические реакции; этоксилирование; аминирование; ИК спектроскопия; кислотно-основное потенциометрическое титрование, тензиометрия.

Интерес к твердофазным механохимическим реакциям связан с перспективами использования таких реакций в области создания новых технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными методами [1-5]. Механическое воздействие приводит к необратимым изменениям формы и размеров твердого тела и сопровождается перемещениями атомов (молекул, ионов) в его объеме друг относительно друга. При этом имеет место механизм миграции структурных дефектов – деформационное перемешивание [2]. Благодаря этому явлению проведение механохимических реакций в смесях твердых тел возможно при комнатной температуре.

Механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [6]. Актуальным направлением исследования природных соединений является разработка методов структурного модифицирования путем введения в состав их молекул новых функциональных фрагментов [7].

Целью работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот с полиэтиленгликолем и аминирующими агентами (мочевина, циангуанидин) механохимическим методом и исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и тензиометрии.

### Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты (ГК) выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения после механохимической обработки однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 и при температуре 100 °С. 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  $t = 80$  °С до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH.

Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) и мочевиной или циангуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации  $\nu = 50$  Гц и амплитуде  $A = 3,0 \div 5,0$  мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой для отделения избытков водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов. Нерастворимые в воде производные этоксиаминогуминовых кислот отделяли центрифугированием.

Количество активных кислых групп (–COOH и –OH) определяли при титровании растворов солей гуминовых кислот раствором 0,1 н HCl из величин максимумов на дифференциальных кривых:

$$\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl}).$$

ИК спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0,5%).

Поверхностное натяжение ( $\gamma$ , мН/м) водных растворов фракций гуминовых веществ при фиксированной концентрации в зависимости от времени жизни поверхности ( $t$ , сек) измеряли в широком диапазоне времени жизни поверхности раздела фаз (от 1 до  $10^5$  сек) методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P, SINTERFACE Technologies, Germany). Ошибка измерения поверхностного натяжения не превышала  $\pm 0,1$  мН/м.

### Результаты и их обсуждение

На приведенных рисунках 1 и 2 ИК спектрах продуктов взаимодействия ГК с ПЭГ-6000 и циангуанидином или мочевиной наблюдается ряд характерных изменений, свидетельствующих о совместном протекании реакций этоксилирования и аминирования гуминовой кислоты. Так в спектрах продуктов изменяются полосы поглощения самого исходного полиэтиленгликоля, мочевины (или циангуанидина), а также гуминовой кислоты.

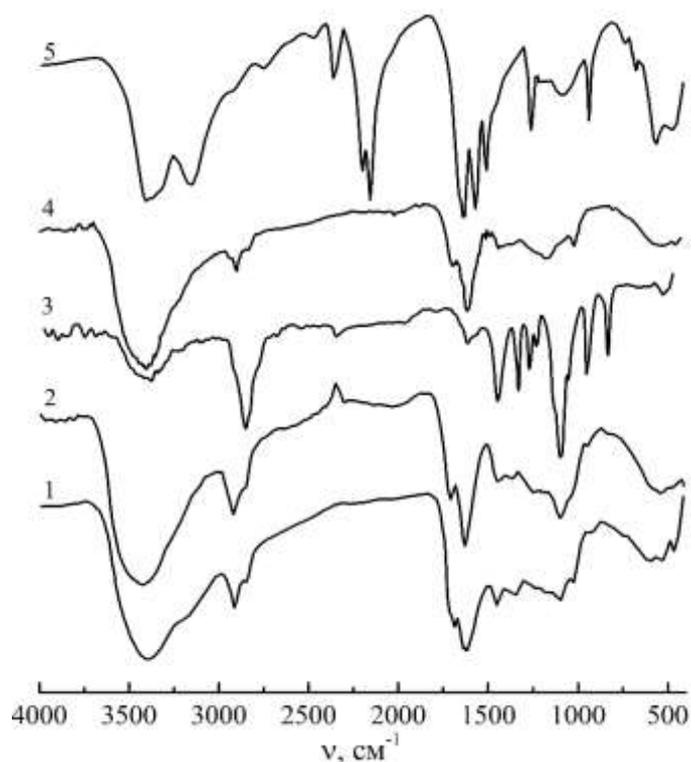


Рис. 1. ИК спектры образцов в таблетках KBr:  
1 – ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 2 – ГК + ПЭГ-6000;  
3 – ПЭГ-6000; 4 – исходная ГК; 5 – циангуанидин

В ИК спектрах появляется полоса поглощения в области  $1100 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\nu_{\text{C-O}}$  эфирной группы ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре исходного образца ГК. По сравнению с образцом ГК увеличивается интенсивность полосы поглощения в области  $2950 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям алифатических групп, что может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекуле в результате этоксилирования. В спектре продукта с циангуанидином, представленном на рисунке 1, отсутствует полоса

поглощения цианидной группы в области  $2200\text{ см}^{-1}$ . Из этого можно сделать вывод, что, возможно, реакция присоединения протекает именно по этой группе.

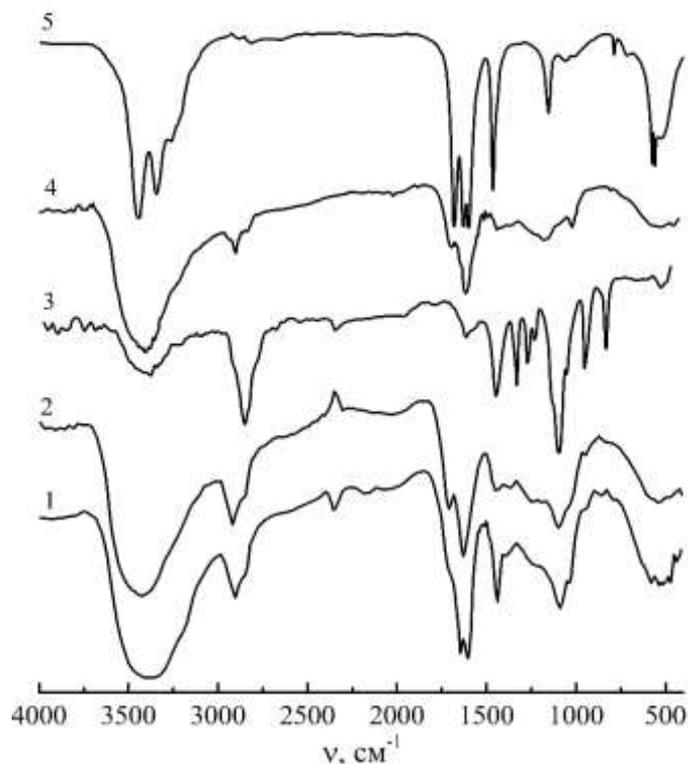


Рис. 2. ИК спектры образцов в таблетках КВг:  
1 – ГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 2 – ГК + ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000;  
4 – исходная ГК; 5 – мочевины

Доказательством образования совместных продуктов аминирования и этоксилирования гуминовых кислот служат результаты изучения ИК спектров и физико-химических свойств двойных продуктов механохимического взаимодействия гуминовой кислоты с мочевиной или циангуанидином, а также тройных продуктов при взаимодействии ГК с ПЭГ-6000 и аминирующими агентами наблюдаются отличия.

По данным потенциометрического титрования растворов в продукте реакции гумата натрия только с ПЭГ-6000 уменьшается количество  $-\text{COOH}$  групп, тогда как количество  $-\text{OH}$  групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГН по карбоксильным группам. В случае взаимодействия гумата натрия только с мочевиной или циангуанидином уменьшается количество  $-\text{OH}$  групп, что указывает на возможность

взаимодействия субстратов по –ОН группам. Количество –СООН может несколько увеличиваться за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК. Взаимодействие ГК с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином может происходить одновременно по –СООН и –ОН группам, что указывает на образование этоксиаминогуминовых кислот (таблица).

Таблица  
Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислотных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[СООН]
Исходный гумат натрия, ГН <sub>исх</sub>	3,2	3,2
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000	3,2	2,4
ГН <sub>ГК</sub> + мочевина	1,6	4,8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочевина	2,0	2,0
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин	2,4	2,0

С другой стороны, механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [1, 8, 9].

Гуминовые кислоты являются природными полиэлектролитами, которые характеризуются невыраженной дифильностью структуры, то есть нерегулярным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре их молекул [10].

При введении в состав макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп  $(-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-)_n$  и аминогрупп возможно получение нового вида ПАВ, совмещающего анионактивные, за счет присутствующих в макромолекулах ГК –СООН и –ОН групп, катионактивные и неионогенные свойства.

Продукты реакции этоксиаминирования ГК были исследованы методом динамической тензиометрии.

Как следует из рисунка 3, у модифицированных образцов солей гуминовых кислот скорость установления поверхностного натяжения (динамическое поверхностное натяжение,  $\gamma_d$ ) выше (кривые 2 и 3), чем у немодифицированного образца (кривая 1).

Согласно данным, приведенным на рисунке 4, во всем концентрационном диапазоне равновесные значения поверхностного натяжения ( $\gamma_p$ ) для модифицированных образцов существенно ниже по сравнению с исходным образцом гумата натрия.

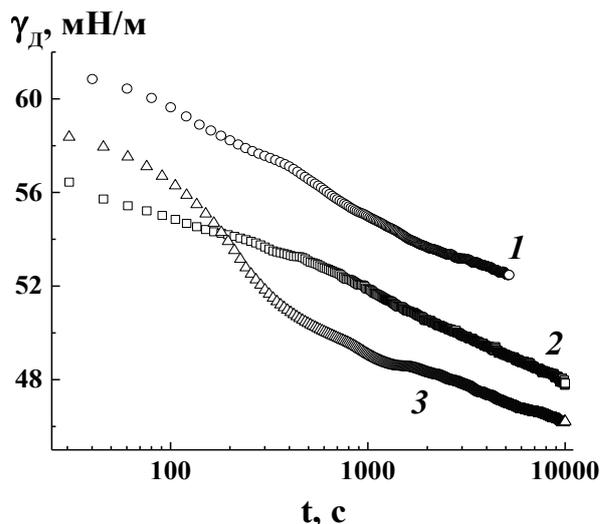


Рис. 3. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов солей ГК от времени: 1 – ГН; 2 – ГН<sub>ГК+ПЭГ-6000+мочевина</sub>; 3 – ГН<sub>ГК+ПЭГ-6000+циангуанидин</sub>. С<sub>ПАВ</sub> = 0,8%.

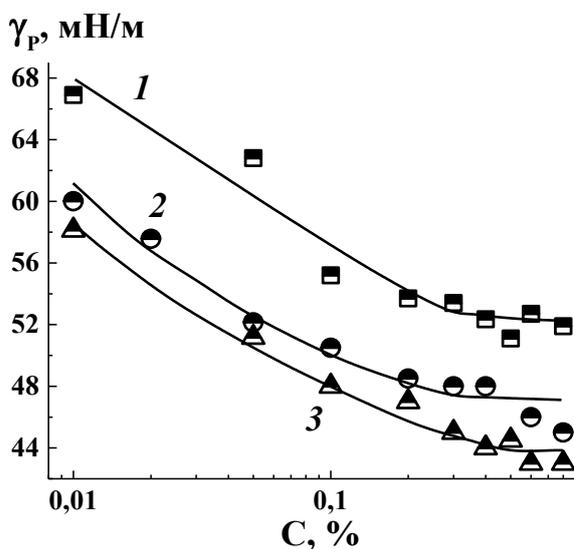


Рис. 4. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей ГК от концентрации: 1 – ГН; 2 – ГН<sub>ГК+ПЭГ-6000+мочевина</sub>; 3 – ГН<sub>ГК+ПЭГ-6000+циангуанидин</sub>.

### Выводы

1. Методом твердофазного синтеза показана возможность получения этоксиаминогуминовых кислот. Характерные изменения в ИК спектрах и результаты кислотно-основного потенциометрического титрования продуктов взаимодействия гуминовых кислот с ПЭГ-6000 и

мочевинной или циангуанидином указывают на возможность одновременного протекания механохимических реакций этоксилирования и аминирования природного субстрата.

2. Полученные образцы солей этоксиаминогуминовых кислот обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами на межфазной границе раздела жидкость-газ, чем исходный образец ГК.

3. В результате одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот возможно получение нового вида ПАВ, который сочетает в себе три функции – анионного, катионного и неионогенного ПАВ.

### Список литературы

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 3. С. 203-216.
2. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031-1043.
3. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 3. С. 218-233.
4. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т.12. С. 251-274.
5. Kumar T.A., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 13. P. 1907-1931.
6. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 7571-7588.
7. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 816 с.
8. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
9. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Е.Г. Авакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
10. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 248 с.

#### *Об авторах:*

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: sv-hilko@yandex.ru

ШЕЛЕСТ Валентина Сергеевна – младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: [valya.any@gmail.com](mailto:valya.any@gmail.com)

РОГАТКО Марина Игоревна – младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: [marina.rogatko@gmail.com](mailto:marina.rogatko@gmail.com)

МАКАРОВА Раиса Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70); e-mail: [makarova.ra@yandex.ru](mailto:makarova.ra@yandex.ru)

СЕМЕНОВА Римма Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70); e-mail: [reemma2010@yandex.ru](mailto:reemma2010@yandex.ru)

## **SOLID-PHASE SYNTHESIS OF ETHOXIAMINOHUMIC ACIDS AND THEIR PROPERTIES**

**S.L. Khil'ko, V.S. Shelest, M.I. Rogatko,  
R.A. Makarova, R.G. Semenova**

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

Under the conditions of mechanochemical synthesis, the possibility of obtaining ethoxyamine derivatives of humic acids by their interaction with polyethylene glycol and urea or cyanoguanidine has been shown. The properties of the synthesized products were studied by IR spectroscopy, acid-base potentiometric titration, and tensiometry. Based on the data presented, it was shown that, as a result of a mechanochemical reaction, the simultaneous introduction of ethoxy and amino groups into the structure of humic acid macromolecules is possible. Ethoxyaminohumic acids exhibit pronounced surface-active properties at the interface between the aqueous solution and air. **Keywords:** *humic acid, polyethylene glycol, urea, cyanoguanidine, mechanochemical reactions, ethoxylation, amination, IR spectroscopy, acid-base potentiometric titration, tensiometry.*