

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОИЛХЛОРИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА

С.Л. Хилько, Р.Г. Семенова, Р.А. Макарова

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

Изучен процесс ацилирования низкотемпературных (экстракция при 20 °С) и высокотемпературных (экстракция при 100 °С) фракций натриевых солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа (ИТК). Методом потенциометрического титрования показано, что реакция взаимодействия солей гуминовых кислот с бензоилхлоридом может протекать как по гидроксильным (-ОН), так и по карбоксильным (-СООН) группам.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, реакция ацилирования, инверсионный трансфазный катализ, потенциометрическое титрование.

Трансфазный катализ – это простой и удобный способ перевода органических реакций из водной фазы в углеводородную и один из эффективных методов получения органических соединений [1]. Инверсионный трансфазный катализ позволяет переводить органические реакции из углеводородной фазы в водную (инверсия фаз) [2, с. 1093-1094], что предпочтительнее, поскольку вода является наиболее экологичным растворителем в химии и средой для биохимических реакций.

Реакции конденсации с участием хлорангидридов, благодаря их высокой реакционной способности, широко применяются в органическом синтезе в качестве ацилирующих агентов для введения в синтезируемую молекулу остатка карбоновой кислоты (ацильная группа) [3, с. 1991–1995; 4, с. 153–160; 5, с. 95–103]. Высокая реакционная способность хлорангидридов карбоновых кислот обусловлена наличием атомов кислорода и хлора, как сильных электроноакцепторов, при одном атоме углерода, что создает большой положительный заряд на атоме углерода. Это способствует нуклеофильным атакам даже для слабых нуклеофильных групп.

Использование ацилониевых солей азинов и их N-оксидов в качестве высокоэффективных катализаторов в реакциях ацильного переноса при трансфазном катализе имеет множество важных применений в химии, биохимии и медицине. В литературе описана возможность применения трансфазного катализа с участием этих

соединений для ацилирования фенолов [6], аминокислот и пептидов [7, с. 943–949], при получении полимеров [8, с. 1304–1311] и биологически активных органических соединений [1; 9]. Ацилониевые соли азинов и их N-оксидов хорошо известны как высокореакционные электрофильные частицы и интермедиаты ряда гомогенно-каталитических превращений, в особенности, ацильного переноса (реакции ацилирования) [10; 11]. В качестве промежуточных продуктов в ряде этих реакций доказано образование N-ацилониевых солей, являющихся высокореакционноспособными соединениями, которые могут быть выделены и надежно идентифицированы [12, с. 583–675]. Реакции ацилирования в условиях трансфазного катализа с использованием в качестве катализатора ацилониевых солей азинов и их N-оксидов позволяют вводить в молекулы органических соединений ацильную группу, не подвергая исходные молекулы окислению или восстановлению. Реакции протекают быстро (в течение нескольких минут) и без нагревания [6]. Применение метода инверсионного трансфазного катализа для ацилирования природных полифенолов в литературе не описано.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой обширный класс природных полифенолов, способных участвовать в окислительно-восстановительных, сорбционных процессах и проявляющих поверхностную и биологическую активность. Высокая реакционная способность гуминовых кислот обусловлена наличием в составе их макромолекул большого количества функциональных групп, прежде всего, карбоксильных и гидроксильных. Для повышения эффективности природных гуминовых кислот перспективна их направленная химическая модификация при введении новых функциональных групп или изменении количества имеющихся в составе их макромолекулы групп. С помощью направленной химической модификации становится возможным регулирование поверхностно-активных [13, с. 851–859; 14, с. 31–40], комплексообразующих [15, с. 685–690], окислительно-восстановительных [16, с. 685–690; 17, с. 233–236; 18, с. 895–898; 19, с. 228–232; 20, с. 62–68; 21, с. 2257–2262; 22, с. 329–334; 23, с. 3575–3580] и других физико-химических свойств ГК, а также их биологической активности [24, с. 49–52; 25, с. 33–38]. Препараты гуминовых кислот (нативные и модифицированные) перспективны для применения в сельском хозяйстве [26; 27, с. 169–174], ветеринарии [28, с. 90–95; 29, с. 41–42], медицине [24, с. 49–52; 30] и технических направлениях [31, с. 30–33; 32, с. 20–25]. В этой связи получение препаратов на основе гуминовых кислот с заданными свойствами является актуальной задачей.

Целью работы было исследование реакции ацилирования гуминовых кислот, как природных полиоксикарбонатов, в условиях

инверсионного трансфазного катализа и определение возможных путей протекания реакции.

Экспериментальная часть

1. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией 0.1 н раствором NaOH. Соотношение твердой и жидкой фаз при экстракции составляло 1:8, температура экстракции 20 °С и 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты при осаждении 5 % раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1–2. Выпавший осадок гуминовых кислот отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Натриевые соли гуминовых кислот (ГН₂₀(исх) и ГН₁₀₀(исх)) получали растворением образцов сухих гуминовых кислот в 0.1 н растворе NaOH. Рассчитанное из данных титрования количество функциональных групп в 1 % растворе гумата натрия в ммоль/г для COOH-групп составляет 3.5, для OH-групп – 4.5 [33, с.50–59].

2. Химическую модификацию солей нативных гуминовых кислот осуществляли воздействием на них бензоилхлоридом (БХ) в условиях ИТК. Готовили раствор бензоилхлорида в дихлорметане (органическая фаза) и раствор гуминовой кислоты в 0.3 н. растворе NaOH (водная фаза). Затем к водной фазе добавляли катализатор (4-диметиламинопиридин N-оксид (ДМАП N-O)). Равные объемы органической и водной фаз (по 30 мл) смешивали в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой. Реакционную смесь энергично перемешивали при температуре реакционной среды, равной 20 °С.

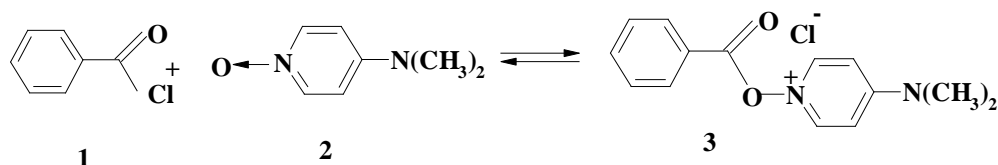
Периодически останавливали перемешивание, отбирали пробы органической фазы по 0.2 мл и регистрировали ИК-спектры в кювете из CaF₂ толщиной 0.013 см в диапазоне 1800–1400 см⁻¹. За ходом процесса следили по расходу бензоилхлорида в органической фазе. Наблюдала уменьшение интенсивности полос поглощения колебаний карбонильной группы при 1775 см⁻¹ и 1735 см⁻¹ [34, с.1612–1616]. По окончании реакции (в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения бензоилхлорида, либо концентрация БХ не меняется во времени) органическую и водную фазы разделяли при помощи делительной воронки. Ацилированные гуминовые кислоты (ГК₂₀(ацил) и ГК₁₀₀(ацил)) выделяли из водной фазы по методике, приведенной выше.

3. При потенциометрическом титровании объем титруемого раствора составлял 50 мл, а концентрация гумата натрия в титруемом растворе 0.1 %. Титрование проводили 0.1 н раствором HCl до pH = 1.0–

2.0. После добавления каждой порции титранта (0,2 мл) систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. Аналогично было проведено титрование раствора NaOH без гуминового вещества, содержащее такое же количество щелочи, как и в растворах гумата натрия (холостой опыт). Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Точки эквивалентности определяли дифференциальным методом, как максимумы на дифференциальных кривых: $\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl})$ [35].

Результаты и их обсуждение

Возможная схема реакций ацилирования гуминовых кислот по гидроксильным и карбоксильным группам в условиях ИТК хлорангидридом бензойной кислоты приведена на рис. 1. В качестве катализатора использовали 4-диметиламинопиридин-N-оксид, высокая эффективность которого доказана в ряде работ для реакций ацилирования различных фенолов и карбоновых кислот [38, с. 57–65; 39, с. 72–76; 40, с.485–495]. Специально поставленными опытами было показано, что без катализатора реакция бензоилирования гуматов практически не идет. Реакция ацилирования включает в себя взаимодействие бензоилхлорида (1) с катализатором ДМАП N-O (2) в органической фазе (дихлорметан), где эти вещества хорошо растворимы:



Образовавшийся хлорид N-бензоилокси-4-диметиламинопиридиния (3) переходит в водную фазу, поскольку его растворимость в воде выше, чем в дихлорметане, где и протекает реакция между этим соединением и ионами гумата натрия. Константа распределения для этого соединения в системе $H_2O - CH_2Cl_2$ составляет 96.1; измерена при $T = 293 K$ [6]). Высвободившийся после реакции катализатор (2) переходит в органическую фазу и каталитический цикл повторяется.

В работе изучена кинетика взаимодействия бензоилхлорида с двумя фракциями солей гуминовых кислот ($ГН_{20}(исх)$ и $ГН_{100}(исх)$) в зависимости от начальной концентрации БХ в исследуемых системах.

На рис. 2 приведены кинетические кривые расходования БХ, начальная концентрация которого в системе составляла $C_{БХ} = 0.052$ моль/л, в процессе взаимодействия с $ГН_{20}(исх)$ и $ГН_{100}(исх)$ в условиях ИТК. Как видно из этого рисунка, низкотемпературная фракция гумата натрия $ГН_{20}(исх)$ реагирует с бензоилхлоридом в

идентичных условиях быстрее, чем высокотемпературная фракция ГН₁₀₀(исх).

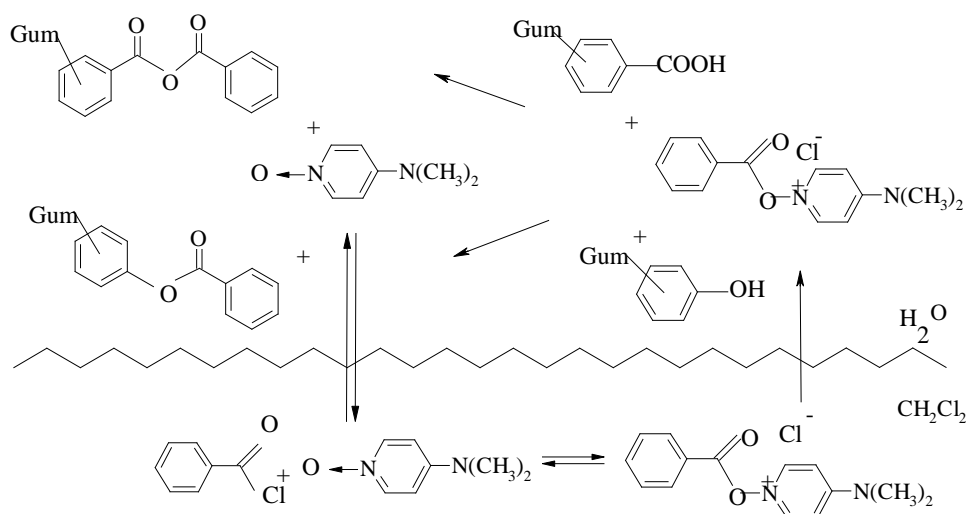


Рис. 1. Схема реакции ацилирования солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в двухфазной системе вода–дихлорметан в присутствии катализатора ДМАП N-O

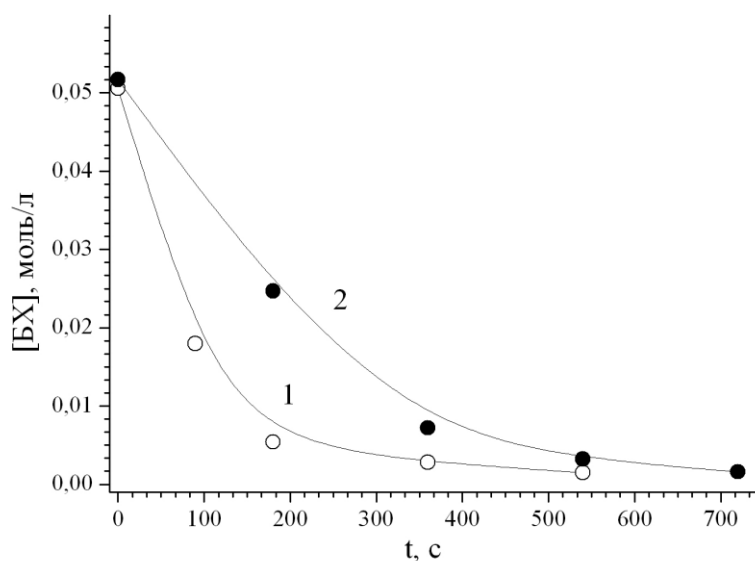


Рис. 2. Кинетические кривые расхода бензоилхлорида в реакции с солями гуминовых кислот, выделенными при разных температурах: 1 – ГН₂₀(исх); 2 – ГН₁₀₀(исх). [BX] = 0.052 моль/л, [ДМАПN-O] = 2.5 · 10⁻⁴ моль/л, [ГН] = 20.0 г/л, [NaOH] = 0.3 моль/л, pH=13.12; система H₂O – CH₂Cl₂

Также были получены кинетические кривые расходования БХ в процессе взаимодействия ГК₁₀₀(исх) при варьировании начальной концентрации БХ в системе. Как показано на рис. 3, изменение концентрации БХ во времени имеет линейный характер в координатах $\ln[\text{БХ}] = f(t)$.

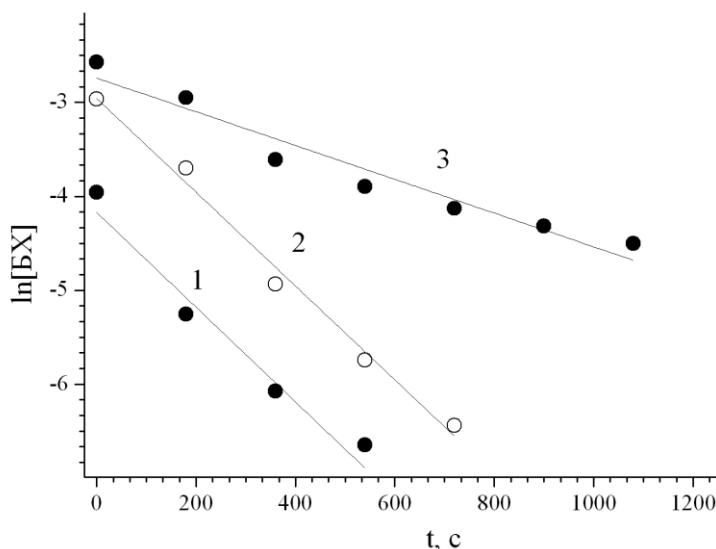


Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических кривых расхода бензоилхлорида при варьировании его концентрации ([БХ]) в реакции с исходной фракцией гумата натрия ГН₂₀(исх); [БХ], моль/л: 1 – 0.025; 2 – 0.052; 3 – 0.077. Система H₂O – CH₂Cl₂; [ДМАПН-О] = 2.5·10⁻⁴ моль/л; [ГН] = 20.0 г/л; [NaOH] = 0.3 моль/л; pH = 13.12

Определение кинетических закономерностей взаимодействия БХ с солями гуминовых кислот (ГН₂₀(исх) и ГН₁₀₀(исх)) дает возможность оптимизировать процесс ацилирования ГН. Согласно приведенной выше схеме (рис. 1), в процессе ацилирования должно происходить уменьшение количества -ОН и -СООН-групп и увеличение количества >C=O групп в структуре макромолекул ГК. Для подтверждения этого факта и определения количества этих групп было проведено потенциометрическое титрование нативных и ацилированных фракций солей гуминовых кислот. На рис. 4 приведены кривые потенциометрического титрования ГН₂₀(исх), ГН₂₀(ацил), ГН₁₀₀(исх) и ГН₁₀₀(ацил). Исходя из полученных данных, рассчитано количество функциональных групп -ОН и -СООН, приходящееся на 1 г фракций солей гуминовых кислот (см. таблицу). Как следует из таблицы, в продуктах ацилирования количество гидроксильных и карбоксильных групп меньше, чем в нативных формах ГК.

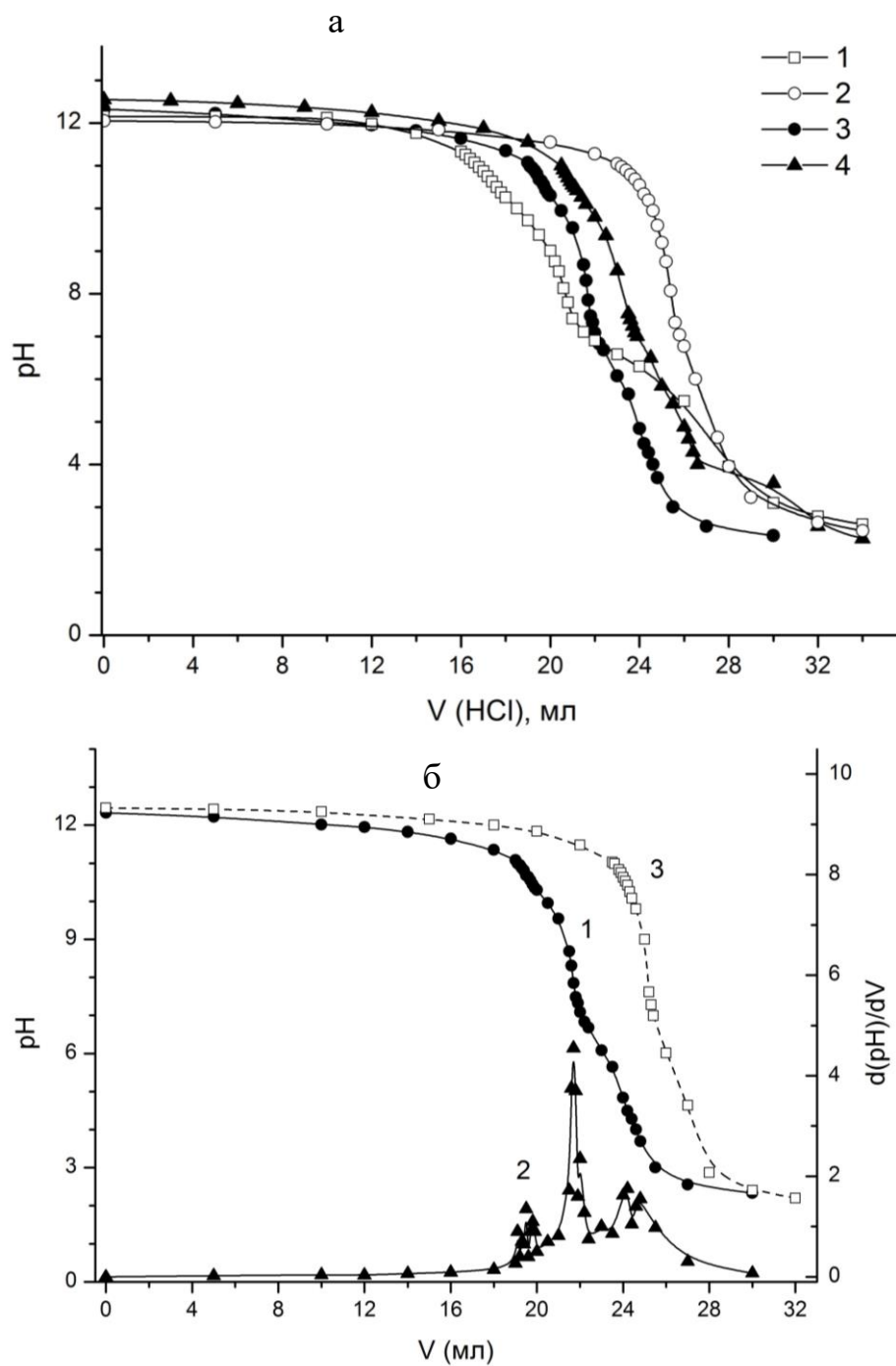


Рис. 4. Кривые титрования высокотемпературных (100 °С) и низкотемпературных (20 °С) фракций исходных и ацилированных солей гуминовых кислот. *а* – интегральные кривые: 1 – ГН₁₀₀(исх), 2 – ГН₁₀₀(ацил), 3 – ГН₂₀(исх), 4 – ГН₂₀(ацил). *б* – интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования ГН₂₀(исх), 3 – кривая титрования 0.1 н раствора NaOH 0.1 н раствором HCl

Количество функциональных групп в исходных и ацилированных образцах фракций солей гуминовых кислот

Образец ГН	[БХ], моль/л	Количество функциональных групп, ммоль/г	
		-COOH	-OH
ГН ₁₀₀ (исх)	-	3.42	3.88
ГН ₁₀₀ (ацил)	0.025	1.71	2.74
	0.052	1.60	2.51
	0.077	1.48	2.28
ГН ₂₀ (исх)	-	3.50	4.50
ГН ₂₀ (ацил)	0.052	1.70	3.10

[БХ] – начальная концентрация БХ в системе при ацилировании ГН

Увеличение концентрации бензоилхлорида в реакции ацилирования приводит к снижению содержания -ОН и -COOH групп в структуре макромолекул ГК, доступных для титрования. При этом количество -ОН и -COOH групп, вступивших в реакцию ацилирования (разница между исходными и ацилированными образцами) с различными фракциями гуминовых кислот (ГН₁₀₀ и ГН₂₀) при одной концентрации БХ (0.052 моль/л), совпадают: для -COOH групп (1.8 ± 0.2) ммоль/г, для -ОН групп (1.4 ± 0.2) ммоль/г.

Выводы

1. Показана возможность проведения реакции ацилирования солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа с использованием катализатора 4-диметил-аминопиридин-N-оксида.
2. Сравнение данных потенциометрического титрования нативных и ацилированных солей гуминовых кислот указывает на то, что реакция взаимодействия гуматов натрия с бензоилхлоридом протекает по гидроксильным (-ОН) и карбоксильным (-COOH) группам.
3. Показано, что одним из способов регулирования окислительно-восстановительных свойств нативных гуминовых кислот может быть их направленная химическая модификация, которая позволяет управлять свойствами природных субстратов путем изменения количества функциональных групп в составе макромолекулы за счет протекания реакции.

Список литературы

1. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 466 с.
2. Mathias L.J., Vaidya R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 2. P. 1093–1094.
3. Kuo C.S., Jwo J.J. // J. Organ. Chem. 1992. V. 57, № 5. P. 1991–1995.
4. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. // J. Mol. Cat. A.: 1995. V. 99, № 3. P.153–160.
5. Ou J.S., Chen R.H., Jwo J.J. // J. Mol. Cat. A. 1997. V. 110, № 2. P. 95–103.

6. Редько А.Н. Физико–химические характеристики N–ацилокси–пиридиниевых солей и их каталитические свойства в инверсионном межфазном катализе: дисс... канд. хим. наук. Донецк: Институт физико–органической химии и углехимии, 2009. 134 с.
7. Asai S., Nakamura H., Okada W., Yamada M. // *Chemical Engineering Science*. 1995. V. 50, № 7. P. 943–949.
8. Plescu S., Grozav I., Plesu N., Pascariu A., Pîa G. // *Polymer Engineering and Science*. 2008. V. 48, № 7. P. 1304–1311.
9. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
10. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов: Основной и нуклеофильный катализ. Киев: Наук. думка, 1984. 263 с.
11. Jencks W.P. *Catalysis in chemistry and enzymology*. N.Y.: Dower, 1987. 467 p.
12. Oae S., Ogino K. // *Heterocycles*. 1977. V. 6. P. 583–675.
13. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И. // *Коллоидный журн*. 2010. Т. 72, № 6. С. 851–859.
14. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Третинник В.Ю., Рыбаченко В.И. // *Химия твердого топлива*. 2010. № 2. С. 31–40.
15. Kalmykov S.N., Schafer Th., Claret F. et al // *Radiochim. Acta*. 2008. V. 9–11. P.685–690.
16. Szilagyí M. // *Fuel*. 1974. V. 53. P. 26–30.
17. Szilagyí M. // *Soil Sci*. 1971. V. 111. P. 233–236.
18. Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W. // *Science*. 1974. V. 184. P. 895–898.
19. Skogerboe R.K., Wilson S.A. // *Anal. Chem*. 1981. V. 53. P. 228–232.
20. Sunda W.G., Kieber D.J. // *Nature*. 1994. V. 367. P. 62–68.
21. Lu X., Johnson W.D., Hook J. // *Env. Sci. Tecnol*. 1998. V. 32. P. 2257–2262.
22. Struyk Z., Sposito G. // *Geoderma*. 2001. V. 102. P. 329–334.
23. Gu B., Chen J. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. – P. 3575–3580.
24. Федько И.В., Гостищева И.Р., Исмадова Р.Р. // *Химия растит. сырья*. 2005. № 1. С. 49–52.
25. Юдина Н.В., Писарева С.И., Пынченков В.И., Лоскутова Ю.В. // *Химия растит. сырья*. 1998. № 4. С. 33–38.
26. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико–химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
27. Аляутдинова Р.С., Екатеринина Л.Н., Вишнякова Л.В. // *Кокс и химия*. 1984. № 2. С. 169–174.
28. Степченко Л.М., Жорина Л.В., Кравцова Л.В. // *Биологические науки*. 1991. № 10. С. 90–95.
29. Веремей Э.И., Журба В.А. // *Ветеринария*. 2002. № 8. С. 41–42.
30. Гостищева М.В. Химико–фармакологическое исследование нативных гуминовых кислот торфов Томской области: дисс... канд. фарм. наук. Пермь: Сибирский гос. медицинский университет. 2008. 182 с.
31. Гаврильчик Л.И., Быстрая А.В., Соловьев В.Л. и др. // *Торфяная промышленность*. 1991. № 8. С. 30–33.
32. Лиштван И.И., Маль С.С., Поверкова С.П. и др. // *Торфяная промышленность*. 1982. № 9. С. 20–25.

33. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Рыбаченко В.И. // Химия тверд. топлива. 2011. № 5. С. 50–59.
34. Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 57, № 7. С. 1612–1616.
35. Скотт Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1. 453 с.
36. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально–цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 297 с.
37. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science. 2003. 608 p.
38. Lu Y.L., Jwo J.-J. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2001. V. 170, № 9. P. 57–65.
39. Рыбаченко В.И., Редько А.Н., Шредер Г., Чотий К.Ю. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. 2007. Вып. 119(9). С. 72–76.
40. Piescu S., Pascariu A., Plesu N., Popa A., Macarie L., Iliu G. // Polym. Bull. 2009. V. 63. P. 485–495.

KINETICS OF CONDENSATION REACTION OF BENZOYL CHLORIDE AND SALTS OF HUMIC ACIDS UNDER CONDITIONS OF INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS

S.L. Khil'ko, R.G. Semenova, R.A. Makarova

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

The process of acylation of low-temperature (extraction at 20 °C) and high temperature (extraction at 100 °C) fractions of sodium salts of humic acids by benzoyl chloride under conditions of inverse phase transfer catalysis was studied. By the method of potentiometric titration was showed that the reaction of salts of humic acids with benzoyl chloride can occur as on hydroxyl (-OH) both carboxyl (-COOH) groups.

Keywords: *humic acid salts, acylation reaction, inverse phase transfer catalysis, potentiometric titration.*

Об авторах:

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г.Донецк), e-mail: sv-hilko@yandex.ru

СЕМЕНОВА Римма Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

МАКАРОВА Раиса Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.