

УДК 544.463:532.612:631.4

DOI: 10.15372/ChUR2023489

EDN: ZHWLAA

Влияние параметров механохимической обработки на процесс этоксилирования производных бензойной кислоты

С. Л. ХИЛЬКО, Р. А. МАКАРОВА, Р. Г. СЕМЕНОВА, О. И. НЕВЕЧЕРЯ

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, Донецк (Россия)**E-mail: sv-hilko59@yandex.ru*

(Поступила 28.03.23; после доработки 03.05.23)

Аннотация

Изучены закономерности протекания реакции этоксилирования производных бензойной кислоты при взаимодействии с полиэтиленгликолем, осуществляемой методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате. Проанализированы условия проведения механохимических реакций для увеличения степени превращения исходных реагентов в продукты реакции. Продукты реакции этоксилирования охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования, тензиометрии и дилатационной реологии. Установлено, что степень превращения исходных реагентов в продукты реакции этоксилирования зависит от природы заместителя и его положения в бензольном кольце. Степень превращения в продукты реакции выше в случае *орто*-замещенных производных бензойной кислоты. Показано, что соли этоксилированных производных бензойной кислоты проявляют выраженные поверхностно-активные свойства на границе раздела “раствор – воздух”.

Ключевые слова: бензойные кислоты, полиэтиленгликоль, механохимическая обработка, ИК-спектроскопия, кислотно-основное потенциометрическое титрование, тензиометрия, дилатационная реология

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется процессам механосинтеза органических соединений. Известно, что синтез органических соединений является многостадийным процессом, который, как правило, проводят в жидкой среде с использованием органических растворителей на разных стадиях синтеза и очистки продуктов. Традиционное производство органических веществ сопровождается наличием больших объемов стоков и необходимостью их обеззараживания и утилизации. Механохимические процессы относятся к экологически чистым технологиям и обладают высокой эффективностью, не требуют растворителей для проведения химических реакций. Такие процессы не связаны с использованием катализаторов, реакции про-

водят при комнатной температуре и при значительном сокращении времени реагирования [1–4].

Механохимическому синтезу органических соединений посвящено сравнительно небольшое число исследований. Описаны твердофазные реакции этерификации, циклизации, галогенирования, замещения галогена, гидрогенолиза, окисления, ацилирования и др. [5–8]. Механохимические методы успешно применялись для реакций сочетания, конденсации, асимметричного синтеза, выделения промежуточных продуктов реакций и пр. [9–12].

Процесс этоксилирования органических соединений обычно проводят при продувке газобразного этиленоксида через соединения, содержащие активный водород [13, 14]. В таких реакциях используют газообразный этиленок-

сид под давлением, катализаторы (щелочной или кислотный). Реакции проводят при высокой температуре (до 150 °С) в течение длительного времени (часы) [15, 16]. Возможность проведения реакции этоксилирования механохимическим твердофазным методом значительно упростит этот процесс по сравнению с более сложными и трудоемкими традиционными химическими методами.

Известно, что галоген-, нитро-, amino- и оксипроизводные бензойной кислоты применяются как антимикробные средства в медицине, пищевой и перерабатывающей промышленности [17, 18], как фунгициды и инсектициды в сельском хозяйстве [19], в качестве ингибиторов коррозии в составе нефтепродуктов [20], а также как добавки при формировании фармацевтических композиций [21].

При этоксилировании производных бензойной кислоты в структуру их молекул вводятся длинные этоксилированные “хвосты”, при этом возможно получение замещенных неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), проявляющих биологически активные и антикоррозионные свойства.

Цель работы – изучение взаимодействия производных бензойной кислоты с полиэтиленгликолем в ходе механохимического синтеза при варьировании условий проведения реакции и исследование продуктов этоксилирования методами ИК-спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования, тензиометрии и дилатационной реологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использованы следующие реактивы: бензойная кислота (ГОСТ 1052178, $T_{пл} = 122$ °С); орто-нитробензойная кислота (CAS 552-16-9, $T_{пл} = 147$ °С); мета-нитробензойная кислота (CAS 121-92-6, $T_{пл} = 141$ °С); пара-нитробензойная кислота (CAS 62-23-7, $T_{пл} = 238$ °С); 3,5-динитробензойная кислота (CAS 99-34-3, $T_{пл} = 106$ °С); орто-оксибензойная кислота (ГОСТ 624-70, $T_{пл} = 158$ °С); орто-аминобензойная кислота (CAS 118-92-3, $T_{пл} = 148$ °С); орто-хлорбензойная кислота (ТУ 6-09-319-70, $T_{пл} = 142$ °С); орто-йодбензойная кислота (CAS 88-67-5, $T_{пл} = 162$ °С); полиэтиленгликоль ПЭГ-6000 (ТУ 2483-008-71150986-2006, $T_{пл} = 55-60$ °С).

Методики исследования

Количество карбоксильных групп в растворах солей органических кислот и в реакционных смесях после их этоксилирования определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Растворы солей кислот (0.05 %) титровали раствором 0.1 М HCl. При добавлении каждой порции титранта (по 0.1 мл) систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 мин. Максимумы на дифференциальных кривых титрования – зависимостях $\Delta pH/\Delta V$ от V_{HCl} (где ΔpH – изменение величины водородного показателя при прибавлении порции титранта (0.2 мл 0.1 М HCl); $\Delta V = 0.2$ мл – величина каждой прибавляемой порции титранта; V_{HCl} – объем титранта) – соответствовали точкам эквивалентности.

Степень этоксилирования исходных реагентов в продукты реакции (S , %) определяли как отношение разности количества карбоксильных групп в исходной кислоте ($[COOH]_K$) и в продукте реакции ($[COOH]_{II}$) к количеству этих групп в исходной кислоте:

$$S = \frac{[COOH]_K - [COOH]_{II}}{[COOH]_K} \cdot 100$$

Растворы солей органических кислот для измерения поверхностных свойств на границе раздела “жидкость – газ” получали в очищенной воде (система очистки воды Milli-Q, Merck, Франция), имеющей поверхностное натяжение 72.0 ± 0.2 мН/м.

Методы исследования

Механохимическое этоксилирование ароматических кислот проводили с участием полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) в виброаппарате 75Т-ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования) при частоте вибрации 50 Гц и амплитуде 3.0–5.0 мм. Измельчающая ячейка аппарата состоит из стального стакана с крышкой и рабочего тела (Т), которое представляет собой стальной цилиндр правильной формы массой (m_T), равной 1.13 кг. Время механообработки (τ_{MO}) варьировали от 5 до 10 мин. Загрузку реагентов в виброаппарат тоже варьировали. Общая загрузка реагентов, т. е. масса реакционной смеси (m_{PC}) составляла 2.0 или 1.0 г при соотношении компонентов по массе 1 : 1.

Прецизионный pH-метр (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария) использовали для измерения кислотности (значений pH) растворов.

Инфракрасные спектры в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0.5 %) регистрировали с помощью ИК-спектрометра (Bruker Tensor 37 FT-IR spectrometer, Германия).

Равновесное поверхностное натяжение (γ_p , мН/м) водных растворов солей ароматических кислот в широком диапазоне времени жизни поверхности (от 1 до 10^5 с) измеряли методом формы висячей капли с помощью тензиометра РАТ-2Р (Sinterface Technologies, Германия). Ошибка измерения поверхностного натяжения не превышала ± 0.1 мН/м.

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов определяли с использованием тензиометра РАТ-2Р при гармонических осцилляциях капли после достижения адсорбционного равновесия. Результаты анализировали с помощью преобразования Фурье. Принцип работы тензиометра РАТ-2Р описан в [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [1], что при проведении механохимических реакций существенное значение имеет степень превращения исходных компонентов в продукты реакции, которая зависит, прежде всего, от природы реагирующих веществ, величины механической энергии, подводимой к реакционной смеси, времени проведения реакции. Поэтому исследования закономерностей протекания конкретных твердофазных механохимических реакций в зависимости от варьирования параметров механической нагрузки являются актуальными.

Авторами [24–27] была показана возможность взаимодействия гуминовых кислот и галогензамещенных бензойных кислот с полиэти-

ленгликолем в условиях твердофазного механохимического синтеза. На рис. 1 приведена схема возможной реакции этоксилирования ароматических соединений, содержащих карбоксильную группу.

В данной работе изучены реакции этоксилирования ряда нитро-, орто-окси- и орто-аминобензойных кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000), осуществляемые механохимическим методом в вибрационном аппарате.

На рис. 2 представлены ИК-спектры компонентов реакции орто-нитробензойной кислоты с ПЭГ-6000. В ИК-спектре смеси исходных реагентов без механообработки не наблюдаются изменения по сравнению со спектрами исходных веществ, тогда как в ИК-спектрах смесей, полученных в результате механообработки, регистрируются полосы поглощения (п. п.) исходных реагентов и новые, которые могут быть отнесены к продуктам реакции. В области поглощения валентных колебаний карбонильной группы наблюдаются две полосы, частоты которых приведены в табл. 1. Одна из них относится к поглощению валентного С=О-колебания карбоксильной группы кислоты ($\text{Ar}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), а другая, смещенная в высокочастотную область на $20\text{--}45\text{ см}^{-1}$, может быть отнесена к поглощению валентного колебания карбонильной группы образующегося продукта реакции – сложного эфира ($\text{Ar}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$). Снижается интенсивность п. п. колебаний ОН-групп кислоты в области $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. После очистки реакционной массы от избытка непрореагировавшей кислоты эти полосы исчезают. Изменения претерпевает область поглощения деформационных колебаний ОН-групп ($960\text{--}890\text{ см}^{-1}$). Вместо широкой п. п. полиэтиленгликоля с максимумом при 960 см^{-1} регистрируются новые полосы при $950\text{--}940\text{ см}^{-1}$, что, возможно, связано как с наличием у по-

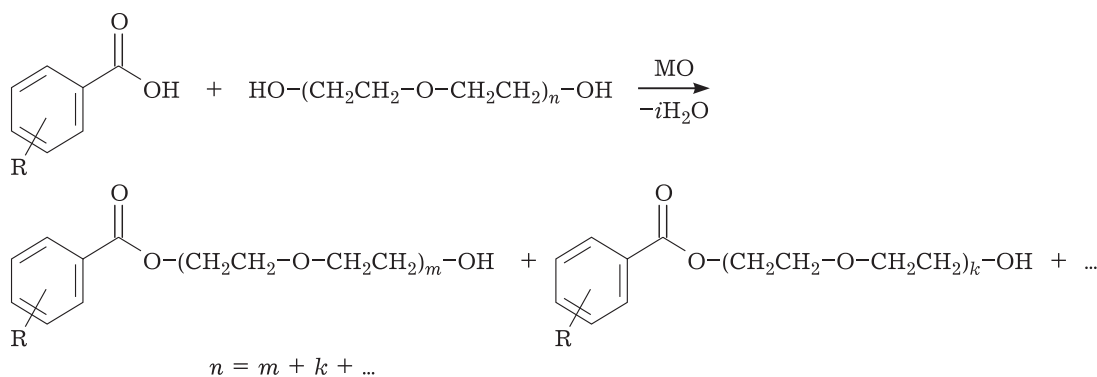


Рис. 1. Схема реакции твердофазного этоксилирования замещенных бензойных кислот. МО – механообработка.

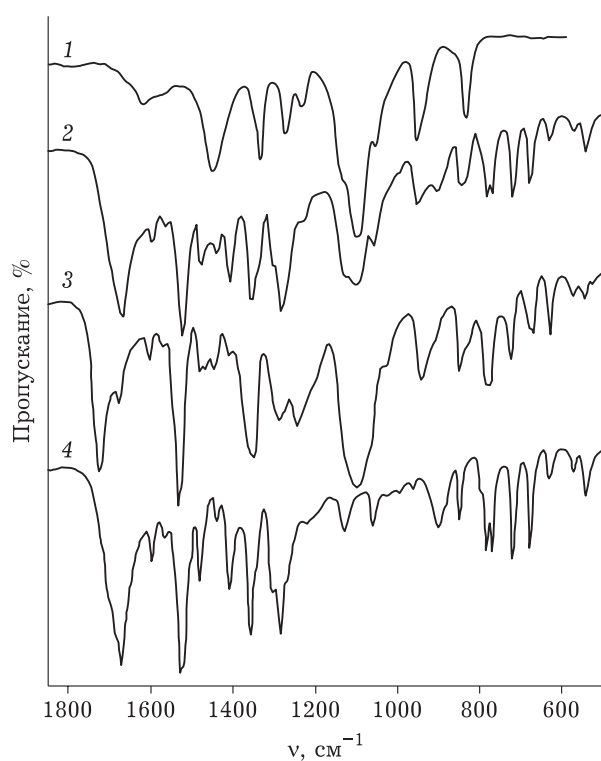


Рис. 2. ИК-спектры *орто*-нитробензойной кислоты, полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) и реакционной смеси в таблетках КВr: 1 – ПЭГ-6000; 2 – смесь (*орто*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000) до механообработки; 3 – смесь (*орто*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000) после механообработки ($\tau_{\text{МО}} = 5$ мин, $m_{\text{РС}} = 2.0$ г); 4 – *орто*-нитробензойная кислота. Усл. обозн. здесь и на рис. 3–6: $\tau_{\text{МО}}$ – продолжительность механообработки; $m_{\text{РС}}$ – масса реакционной смеси.

лиэтиленгликоля второй, непрореагировавшей, ОН-группы, так и со структурными изменениями в результате твердофазной реакции. Это позволяет предположить, что при механохимической обработке изученные бензойные кислоты взаимодействуют с ПЭГ-6000, однако в условиях нашего эксперимента реакции не проходят до конца – степень превращения исходных реагентов в продукты реакции зависит от природы

заместителя и его положения в бензольном кольце (см. табл. 1).

Сравнение величин степени превращения исходных компонентов реакционной смеси в продукты реакции этоксилирования, найденных методом кислотно-основного потенциометрического титрования, показало, что в ряду нитропроизводных бензойных кислот, как и в случае ранее изученных галогенпроизводных [26, 27], степень превращения в продукты реакции выше для *орто*-замещенной кислоты.

Введение в *мета*-положение бензольного кольца второй нитрогруппы (3,5-динитробензойная кислота) сопровождается уменьшением выхода продуктов реакции в реакционной смеси по сравнению с *мета*-нитробензойной кислотой (см. табл. 1).

Можно отметить, что при замещении в *орто*-положение в случае нитробензойной кислоты (электроноакцепторный заместитель) наблюдается большая степень превращения исходных компонентов в продукты реакции по сравнению с электронодонорными заместителями в *орто*-положении (ОН-, NH₂-) (см. табл. 1).

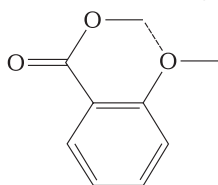
Как следует из рис. 3, можно проследить тенденцию увеличения степени этоксилирования с увеличением константы диссоциации кислоты (K_a), или с уменьшением показателя кислотности кислоты (pK_a). Эти показатели характеризуют поведение кислоты в водном растворе и являются величинами, по которым вычисляют значения σ -констант Гаммета и определяют меру общего электронного влияния заместителей на реакционную способность ароматических соединений. Кроме того, величины K_a и pK_a характеризуют способность протона кислоты к отрыву, что важно для протекания реакции этерификации, в том числе и в случае механохимического синтеза.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики органических кислот и продуктов их механохимического этоксилирования при взаимодействии с ПЭГ-6000 ($\tau_{\text{МО}} = 5$ мин, $m_{\text{РС}} = 2.0$ г)

Кислота	pK_a	Степень превращения, %	Частота С=О-колебаний в ИК-спектрах, см ⁻¹	
			в кислоте	в продукте реакции
<i>Орто</i> -нитробензойная	2.17	40	1683	1728
<i>Мета</i> -нитробензойная	3.50	32	1694	1726
<i>Пара</i> -нитробензойная	4.44	19	1697	1727
3,5-Динитробензойная	4.82	25	1705	1729
<i>Орто</i> -аминобензойная	4.80	28	1676	1689
<i>Орто</i> -оксибензойная	2.98	17	1662	1666

Из общей закономерности выпадает результат для *орто*-оксисбензойной кислоты (см. рис. 3). Это может быть обусловлено специфическими пространственными эффектами. В твердом состоянии в молекуле этой кислоты возможно образование конформации с устойчивым шестичленным циклом с сильной внутримолекулярной водородной связью между протоном карбоксильной группы и атомом кислорода гидроксильной группы кислоты (энергия водородной связи 10.5 ккал/моль) [28]:



Исследование влияния условий механохимической обработки на твердофазное этоксилирование органических кислот, включавшее варьирование времени механообработки и величины энергии, приходящейся на единицу массы реакционной смеси (m_{PC} равны 1 и 2 г), было проведено на примере механообработки ряда бензойных кислот (бензойная кислота, *орто*-хлор-, *орто*-йод-, *орто*-нитро- и *мета*-нитробензойные кислоты) с ПЭГ-6000. Продукты реакций также исследовали методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

На рис. 4 приведены полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{C=O}$, см^{-1}) при механохимическом этоксилировании *орто*-нитробензойной кислоты. Из этих данных следует, что при постепенном увеличении времени механохимической обработки с 5 до 10 мин изменяются соотношения интенсивностей п. п. валентных колебаний C=O-групп исходных кислот и этоксилированных продуктов реакции. При этом возрастает интенсивность п. п. этоксилированных продуктов, что свидетельствует об увеличении степени превращения исходных компонентов реакционной смеси в продукты механосинтеза.

На рис. 5 приведены п. п. валентных колебаний карбонильных групп ($\nu_{C=O}$) при твердофазном этоксилировании *орто*-хлорбензойной (а) и *мета*-нитробензойной кислот (б). Для *орто*-хлорбензойной кислоты увеличение времени механохимической обработки от 5 до 10 мин приводит к изменению соотношения интенсивностей п. п. валентных колебаний C=O-групп исходных кислот и этоксилированных продуктов реакции и при этом также возрастает интенсивность п. п.

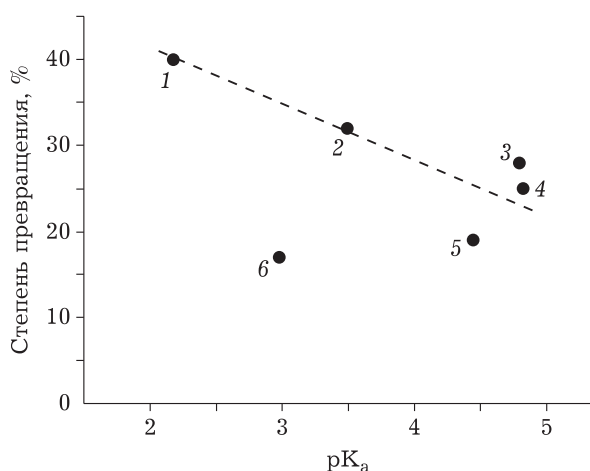


Рис. 3. Зависимость степени этоксилирования бензойных кислот от показателя их кислотности (pK_a): 1 – *орто*-нитробензойная кислота; 2 – *мета*-нитробензойная кислота; 3 – *орто*-аминобензойная кислота; 4 – 3,5-динитробензойная кислота; 5 – *пара*-нитробензойная кислота; 6 – *орто*-оксисбензойная кислота. $\tau_{MO} = 5$ мин, загрузка реагентов, $m_{PC} = 2.0$ г. Обозн. см. рис. 2.

этоксилированных продуктов (см. рис. 5, а). Согласно данным кислотно-основного потенциометрического титрования, приведенным в табл. 2, при этом увеличивается степень превращения исходных компонентов реакционной смеси в этоксилаты.

Уменьшение массы реакционной смеси приводит к увеличению степени превращения исходных компонентов в продукты реакции этоксилирования, поскольку при этом вдвое возрастает величина энергии, приходящаяся на единицу массы реакционной смеси. Это видно из данных, приведенных на рис. 5, б и в табл. 2. При обработке 2 г смеси в течение 10 мин и 1 г в течение 5 мин результаты практически совпадают. Если же рассмотреть степень превращения 1 г смеси после обработки в течение 10 мин, то она вдвое превышает ту, что получена для 2 г смеси, обработанной в течение 5 мин, причем оба эти вывода справедливы для всех кислот (см. табл. 2).

Увеличение количества этоксилированных продуктов реакции в реакционной смеси при дальнейшем увеличении энергии механохимической обработки может оказаться полезной с точки зрения технологии получения неионогенных ПАВ.

Следующим этапом этой работы было исследование растворов солей этоксилированных производных методами тензиометрии и дилатационной реологии на примере системы “*орто*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000”.

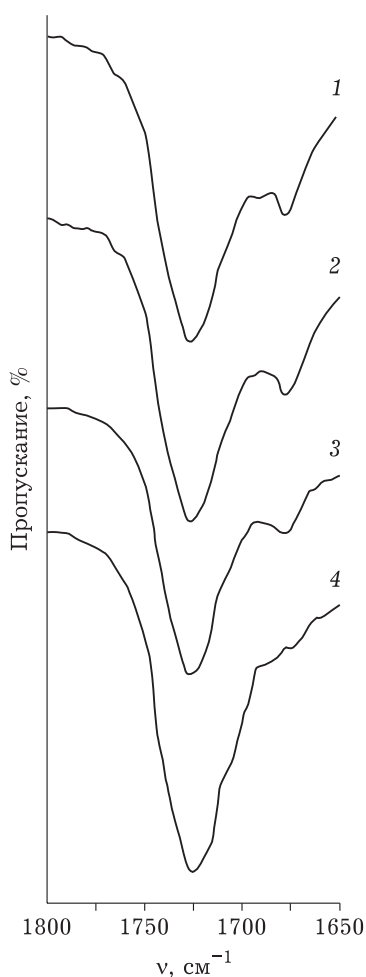


Рис. 4. Изменение полос поглощения валентных колебаний C=O-группы в ИК-спектре при этоксилировании орто-нитробензойной кислоты в зависимости от времени проведения механохимической реакции: 5 (1), 6 (2), 7.5 (3), 10 мин (4). Общая загрузка реагентов, $m_{PC} = 2.0$ г. Обозн. см. рис. 2.

Известно, что формирование поверхностных слоев ионогенных ПАВ, молекулы которых имеют выраженную дифильность структуры (наличие гидрофобных и гидрофильных фрагментов), отличается от структуры адсорбционных слоев неионогенных ПАВ без гидрофобного центра. Появление гидрофобных центров в виде арома-

тических фрагментов бензойных кислот и длинных этоксилированных “хвостов” в структуре молекул этоксилированных производных должно привести к отличию их адсорбционных слоев от поверхностных слоев полиэтиленгликоля в связи с изменением их механизма адсорбции на границе раздела “водный раствор – воздух”.

Зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения от концентрации для растворов солей этоксилированных бензойных кислот и полиэтиленгликоля существенно различаются. Как следует из рис. 6, этоксилированные производные в большей степени способны снижать поверхностное натяжение по сравнению с растворами полиэтиленгликоля. Кроме того, согласно этим данным, величины модулей вязкоупругости для растворов механообработанных смесей бензойных кислот с полиэтиленгликолем значительно выше по сравнению с растворами чистого полиэтиленгликоля.

Поскольку реакции этоксилирования в условиях нашего эксперимента проходят не до конца, механохимическое воздействие на смесь бензойных кислот с полиэтиленгликолем приводит к образованию смеси этоксилированных производных бензойных кислот и избытка полиэтиленгликоля. При этом происходит существенное изменение суммарной поверхностной активности таких смесей на границе раздела “жидкость – газ”.

Известно, что исследования смешанных композиций ПАВ представляют значительный теоретический и практический интерес. Такие системы широко используются при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических средств, фармацевтических и других препаратов.

В этой связи твердофазное этоксилирование производных бензойных кислот с полиэтиленгликолем приводит к получению смеси ПАВ с разным механизмом адсорбции на границе раздела фаз, что может иметь практическое значение при составлении композиций ПАВ, облада-

ТАБЛИЦА 2

Степень превращения исходных реагентов в продукты реакции этоксилирования замещенных бензойных кислот ПЭГ-6000 в зависимости от общей массы реакционной смеси (m_{PC}) и времени механохимической обработки (τ_{MO})

Кислота	Степень превращения, %			
	$\tau_{MO} = 5$ мин, $m_{PC} = 2.0$ г	$\tau_{MO} = 10$ мин, $m_{PC} = 2.0$ г	$\tau_{MO} = 5$ мин, $m_{PC} = 1.0$ г	$\tau_{MO} = 10$ мин, $m_{PC} = 1.0$ г
Бензойная	18	24	23	35
Орто-йодбензойная	25	50	48	53
Орто-нитробензойная	40	65	68	82



Рис. 5. Изменение полос поглощения валентных колебаний С=О-группы в ИК-спектрах mechanoактивированных реакционных смесей в зависимости от режима проведения mechанохимических реакций – времени mechанообработки (τ_{MO}) и общей массы реакционной смеси (m_{PC}): а – смесь (*орто*-хлорбензойная кислота + ПЭГ-6000) (1, 2); *орто*-хлорбензойная кислота (3). Условия mechанообработки: 1 – $m_{PC} = 2.0$ г, $\tau_{MO} = 5$ мин; 2 – $m_{PC} = 2.0$ г, $\tau_{MO} = 10$ мин; б – смесь (*мета*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000) (1, 2, 3); *мета*-нитробензойная кислота (4). Условия mechанообработки: 1 – $m_{PC} = 2.0$ г, $\tau_{MO} = 5$ мин; 2 – $m_{PC} = 1.0$ г, $\tau_{MO} = 5$ мин; 3 – $m_{PC} = 1.0$ г, $\tau_{MO} = 10$ мин. Обозн. см. рис. 2.

ющих биологически активными и антикоррозионными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования показано влияние времени mechанохимической обработки и массы реакционной смеси на степень превращения замещенных бензойных кислот с полиэтиленгликолем в этоксилированные производные. Увеличение времени mechанообработки, уменьшение массы реакционной смеси приводят к возрастанию выхода продуктов реакции.

Для *орто*-нитробензойной кислоты характерна большая реакционная способность в реакциях этоксилирования по сравнению с *мета*-, *пара*-производными и 3,5-динитробензойной кислотой.

Отмечено влияние способности замещенных бензойных кислот к диссоциации (pK_a) на их реакционную способность в mechанохимических реакциях этоксилирования.

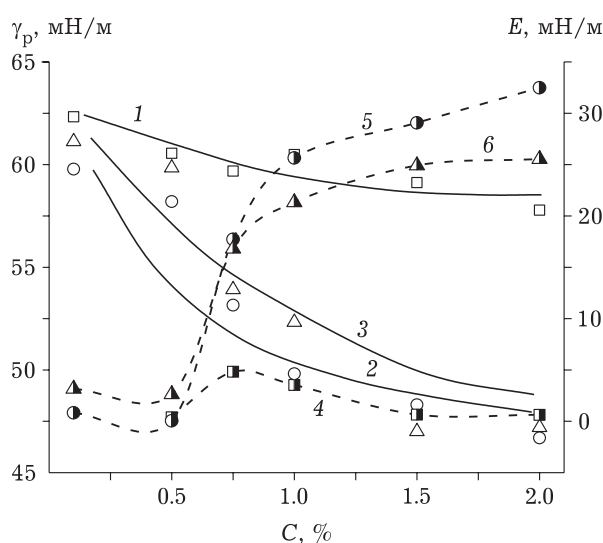


Рис. 6. Изменение равновесного поверхностного натяжения (γ_p) (1, 2, 3) и дилатационного модуля вязкоупругости (E) (4, 5, 6) от концентрации (C). Растворы: 1, 4 – ПЭГ-6000; 2, 5 – смесь (*орто*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000); 3, 6 – смесь (бензойная кислота + ПЭГ-6000). Условия mechанообработки: $\tau_{MO} = 5$ мин, $m_{PC} = 2.0$ г. Частота осцилляции капли $f = 0.1$ Гц. Обозн. см. рис. 2.

Растворы натриевых солей этоксилированных образцов бензойных кислот проявляют более выраженные поверхностно-активные свойства на границе раздела “жидкость – газ” по сравнению с растворами полиэтиленгликоля.

Твердофазное этоксилирование производных бензойных кислот с полиэтиленгликолем приводит к получению смеси ПАВ с разным механизмом адсорбции на границе раздела фаз “водный раствор – воздух”, что может иметь практическое значение при составлении композиций ПАВ, обладающих биологически активными и антикоррозионными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. В. В. Болдырева, Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
- 2 Gratz S., Borchardt L. Mechanochemical polymerization – controlling a polycondensation reaction between a diamine and a dialdehyde in a ball mill // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 64799–64802.
- 3 Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
- 4 Matsuoka M., Hirata J., Yoshizawa S. Kinetics of solid-state polymorphic transition of glycine in mechanochemical processing // *Chem. Eng. Res. Des.* 2010. Vol. 88. P. 1169–1173.
- 5 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 6 Ляхов Н. З., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ворсина И. А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // *Успехи химии.* 2010. Т. 79, № 3. С. 218–233.
- 7 Душкин А. В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 3. С. 251–274.
- 8 Achar T. K., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. Vol. 13. P. 1907–1931.
- 9 Wang G. W. Mechanochemical organic synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 7668–7700.
- 10 Hernández J. G., Bolm C. Altering product selectivity by mechanochemistry // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. P. 4007–4019.
- 11 Do J.-L., Friscic T. Mechanochemistry: A force of synthesis // *ACS Cent. Sci.* 2017. Vol. 3. P. 13–19.
- 12 Walsh P. J., Li H., Parrodi C. A. A green chemistry approach to asymmetric catalysis: Solvent-free and highly concentrated reactions // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, No. 6. P. 2503–2545.
- 13 Umbach W., Stein W. Continuous alkoxylation process // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1971. Vol. 48, No. 8. P. 394–397.
- 14 Sallaya P., Farkas L., Szlovak Z., Rusznak I., Bako P., Ahmed M., Tungler A., Fogassy G. Novel general procedure for the preparation of homogeneous nonionic surfactants // *J. Surfactants Deterg.* 2002. Vol. 5, No. 4. P. 353–357.
- 15 Salzano E., Serio M., Santacesaria E. The evaluation of risks of ethoxylation reactors // *Process Safety Progress.* 2007. Vol. 26, No. 4. P. 304–311.
- 16 Boeva R. S., Markov K. M., Kotov S. V. Catalytic ethoxylation of phenol and phenol derivatives // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. Vol. 13, No. 4. P. 323–329.
- 17 Пат. RU 2325203 C2, 2008.
- 18 Пат. RU 2366460 C2, 2009.
- 19 Дрюк В. Г., Карцев В. Г., Хиля В. П. Органическая химия. М.: Юрайт, 2020. 438 с.
- 20 Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашки В. Л. Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
- 21 Dutt B., Choudhary M., Budhwar V. Preparation, characterization and evaluation of fenofibrate: Benzoic acid co-crystals with enhanced pharmaceutical properties // *Future J. Pharm. Sci.* 2021. Vol. 7. Art. 170.
- 22 Loglio G., Pandolfini P., Miller R. Studies in interface science / *Novel Methods to Study Interfacial Layers.* Vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 439–484.
- 23 Zholob S. A., Makievski A. V., Miller R., Fainerman V. B. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 134–135. P. 322–329.
- 24 Макарова Р. А., Семенова Р. Г., Хилько С. Л., Рогатко М. И., Невечеря О. И., Хилько А. С. Механохимический синтез этоксилированных производных гуминовых и ароматических кислот // *Вестн. Новгородского гос. ун-та. Сер.: Техн. науки.* 2020. № 5 (121). С. 99–102.
- 25 Хилько С. Л., Рогатко М. И., Макарова Р. А., Семенова Р. Г., Невечеря О. И., Шелест В. С., Хилько А. С. Особенности реакций этоксилирования гуминовых и ароматических кислот // *Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А.* 2020. № 3–4. С. 82–87.
- 26 Хилько С. Л., Невечеря О. И., Макарова Р. А., Семенова Р. Г. Механохимическое этоксилирование бензойной кислоты и ее галогенпроизводных // *Вестн. Новгородского гос. ун-та. Сер.: Техн. науки.* 2021. № 4 (125). С. 64–67.
- 27 Хилько С. Л., Невечеря О. И., Макарова Р. А., Семенова Р. Г., Хилько А. С. Этоксилирование галогензамещенных бензойных кислот в условиях твердофазного синтеза // *Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А.* 2021. № 4. С. 70–76.
- 28 Kwon Y. Theoretical study on salicylic acid and its analogues: Intramolecular hydrogen bonding // *J. Molecular Structure: THEOCHEM.* 2000. Vol. 532, No. 1–3. P. 227–237.