

С.Л. Хилько /к.х.н./, Р.А. Макарова /к.х.н./, Р.Г. Семенова /к.х.н./
 ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (Донецк)

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате впервые получены этоксилированные производные бензойной кислоты и ее хлор- и нитрозамещенных. Процесс этоксилирования осуществляли при взаимодействии бензойных кислот с полиэтиленгликолем ПЭГ-6000. Продукты реакции охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Установлено, что этоксилирование бензойных кислот осуществляется по карбоксильным группам. Степень превращения исходных кислот в продукты реакции зависит от времени механоактивации.

Ключевые слова: бензойная кислота, орто-хлорбензойная кислота, орто-нитробензойная кислота, полиэтиленгликоль (ПЭГ-6000), механохимические твердофазные реакции, ИК-спектроскопия.

Постановка проблемы

В настоящее время во всем мире значительно возрос интерес к проведению твердофазных химических реакций при действии на реакционную смесь механических сил [1...5]. Это связано с тем, что механохимический способ проведения реакций значительно проще, дешевле, а в ряде случаев эффективнее, чем реализация реакций в растворе, поскольку такие процессы не связаны с использованием растворителей, катализаторов, реакции проводят при комнатной температуре и при значительном сокращении времени реагирования [6...11]. Это перспективно для технологии получения лекарственных форм, поверхностно-активных веществ, сорбентов, редокс-полимеров и др.

Ответной реакцией твердых тел на действие механических сил является деформация, которая зависит от типа твердого тела и характера механического нагружения и которая вызывает изменения структуры вещества. Существенные изменения структуры твердых тел влияют на их реакционную способность [12]. Характер механохимических процессов определяется соотношением между скоростью поглощения упругой механической энергии и скоростью механохимической реакции [13]. На основании этого соотношения разделяют процессы механохимической активации твердых тел без химических реакций (например, механохимическая активация твердых катализаторов) и реакции, протекающие в условиях механохимической активации, – механосинтез.

При проведении механохимических реакций существенное значение имеет степень превращения исходных компонентов в продукты реак-

ции, которая зависит, прежде всего, от природы реагирующих веществ, величины механической энергии, подводимой к реакционной смеси, и времени проведения реакции.

В этой связи исследования закономерностей протекания твердофазных механохимических реакций в зависимости от варьирования параметров механической нагрузки являются актуальными.

Реакция этоксилирования (в общем виде – алкоксилирования) важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве промышленно важных неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих, эмульгирующих и стабилизирующих агентов в дисперсных системах различного назначения. Этоксилирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добавлении газообразного этилена к соединениям, содержащим активный водород в составе карбоксильных, гидроксильных или аминогрупп [14]. Проведение реакции этоксилирования химическими методами достаточно трудоемко, поскольку связано с использованием газообразного оксида этилена, наличием катализатора, длительностью процесса (часы), высокой температурой [15].

В связи с этим исследование возможности проведения механохимического синтеза этоксилированных производных органических кислот может оказаться более перспективным, чем традиционный метод.

Анализ последних исследований и публикаций

Интенсификация твердофазного синтеза со-

единений является одной из основных задач механохимии. Механохимические эффекты в основном реализуются в аппаратах с высокой энергонапряженностью, таких как высокоинтенсивные вибрационные и центробежные [1]. Для протекания твердофазных химических реакций наиболее благоприятные условия могут быть созданы в специальных вибрационных аппаратах-механореакторах. При вибрации возникает эффект интенсивного механического взаимодействия между частицами и объемами многокомпонентных систем. При этом возникает так называемый «виброкипящий» слой, то есть чрезвычайно интенсивные относительные колебания твердых частиц. С точки зрения протекания механохимических реакций именно такие эффекты представляют наибольший интерес, поскольку они стимулируют механохимические реакции [16,17]. Вибрационные аппараты-механореакторы специальных конструкций позволяют проводить химические реакции в течение 5...10 мин, тогда как в центробежных аппаратах время реакции может достигать нескольких часов. Использование вибрационных аппаратов наиболее целесообразно именно в случае хрупких молекулярных кристаллов органических соединений.

Механохимическим реакциям между твердыми низкомолекулярными органическими соединениями посвящено относительно небольшое число исследований. В литературе описан ряд твердофазных механохимических реакций органического синтеза, таких как этерификация, циклизация, галогенирование, замещение галогена, гидрогенолиз, окисление, ацилирование [3,18,19] и др. Механохимические реакции этоксилирования органических соединений в литературе не описаны.

Цель (задачи) исследования

Целью работы было проведение твердофазной реакции между ароматическими кислотами (бензойная, орто-хлорбензойная и орто-нитробензойная) и полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) механохимическим методом в вибрационном аппарате при варьировании времени активации и исследование продуктов реакции методом ИК спектроскопии.

Основной материал исследования

Механохимические твердофазные реакции органических кислот с ПЭГ-6000 проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu=50$ Гц и амплитуде $A=3,0...5,0$ мм. Величина виброускорения ($I=4\pi^2 A\nu^2$) составляла 296...493 м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T=1,13$

кг, составляла 334.557 Н ($F=M_T \times I$). Кинетическая энергия (K , Дж) рабочего тела массой M_T переходит в потенциальную энергию сил упругости деформируемых твердых частиц реакционной смеси, U_y , Дж [20]:

$$K = U_y = \frac{M_T V^2}{2},$$

где $V=A\omega=2\pi\nu A=0,942...1,57$ м/с – виброскорость.

Количество энергии, приходящееся на единицу массы вещества (масса реакционной смеси, $m=2$ г), составляло $K(U_y)/m=0,25...0,70$ Дж/г. Величина отношения величины силы к единице массы реакционной смеси, $F/m=167,0...278,5$ Н/г. Время механохимической активации смеси реагентов ($\tau_{ак}$) составляло 5 и 10 мин.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr.

На рис. 1...3 приведены ИК-спектры компонентов механохимических реакций: бензойной кислоты, орто-хлор- и орто-нитробензойных кислот, ПЭГ-6000 и продуктов взаимодействия ароматических кислот с ПЭГ-6000.

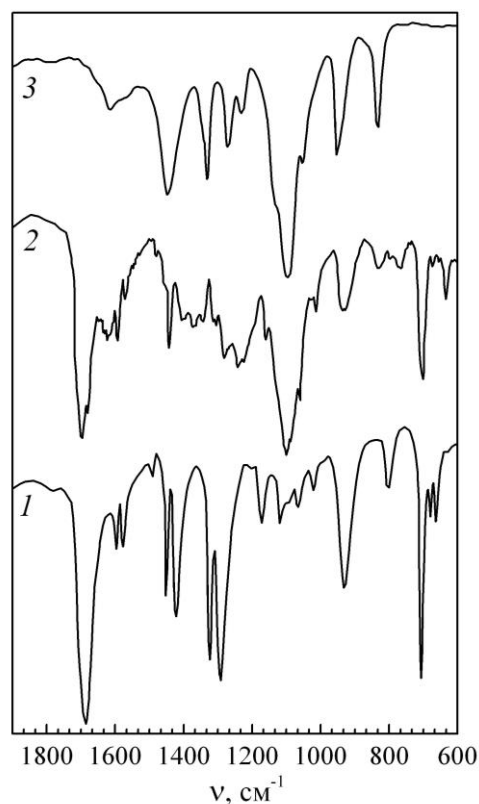


Рис. 1. ИК-спектры образцов:
1 – бензойная кислота; 2 – бензойная кислота + ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000; время активирования реакционных смесей 5 мин

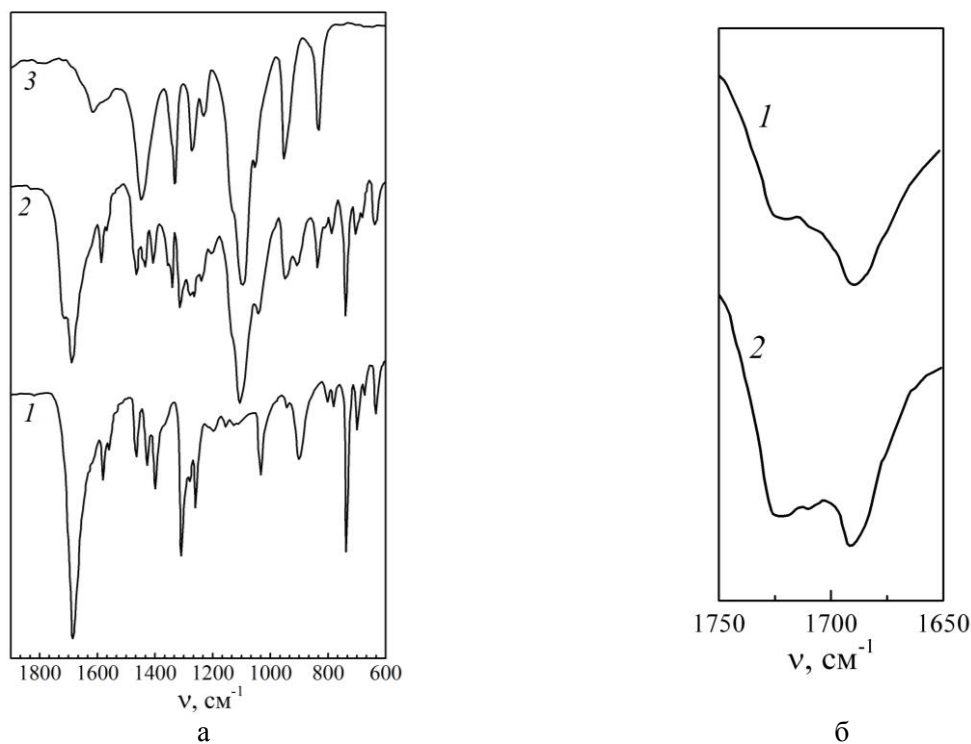


Рис. 2: *а* – обзорные ИК-спектры: 1 – орто-хлорбензойная кислота; 2 – орто-хлорбензойная кислота + ПЭГ-6000 (время активирования 5 мин); 3 – ПЭГ-6000; *б* – полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы механоактивированной реакционной смеси орто-хлорбензойная кислота + ПЭГ-6000 при различном времени ее активирования, τ_{AK} , мин: 1 – 5; 2 – 10

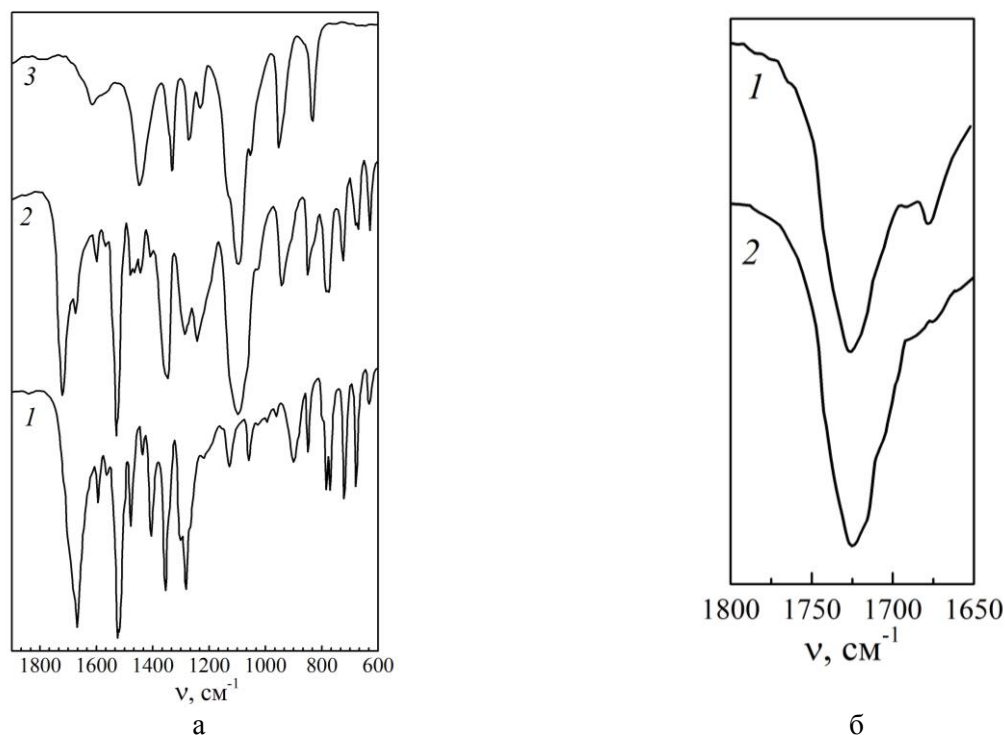


Рис. 3. *а* – обзорные ИК-спектры: 1 – орто-нитробензойная кислота; 2 – орто-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000 (время активирования 5 мин); 3 – ПЭГ-6000; *б* – полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы механоактивированной реакционной смеси орто-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000 при различном времени ее активирования, τ_{AK} , мин: 1 – 5; 2 – 10

Таблица. ИК-спектроскопические характеристики бензойных кислот и продуктов их этоксилирования

Кислота	Частоты полос поглощения C=O-колебаний, см ⁻¹	
	$\nu_{C=O}$ в спектре кислоты	$\nu_{C=O}$ в спектре продукта реакции
Бензойная	1688	1714
<i>орто</i> -хлорбензойная	1694	1727
<i>орто</i> -нитробензойная	1683	1728

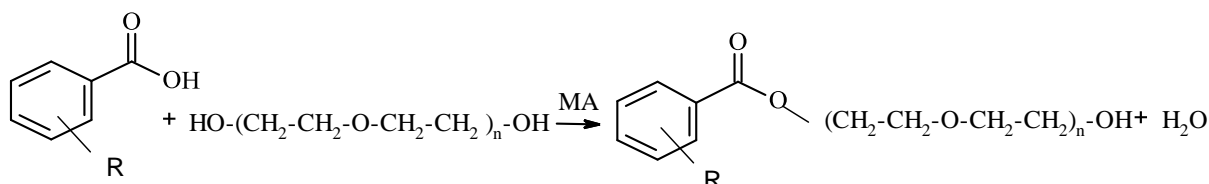


Рис. 4. Схема реакции этоксилирования бензойных кислот механохимическим методом

В ИК спектрах смесей, полученных в результате механоактивации, присутствуют полосы поглощения исходных реагентов и новые, которые можно отнести к продуктам реакции. В области поглощения валентных колебаний карбонильной группы регистрируются две полосы, одна из которых относится к поглощению валентного C=O колебания карбоксильной группы кислоты, Ag-C(O)OH, а другая, смещенная в высокочастотную область на 20...35 см⁻¹ (таблица), может быть отнесена к валентным колебаниям карбонильной группы образующегося сложного эфира, Ag-C(O)O-R. Снижается интенсивность валентных OH-колебаний кислоты в области 2700-2500 см⁻¹. После очистки путем высаживания избытка кислоты эти полосы исчезают. Изменения претерпевает область поглощения деформационных колебаний OH-групп: 960-890 см⁻¹. Вместо широкой полосы поглощения ПЭГ с максимумом при 960 см⁻¹ регистрируются новые полосы при 950-940 см⁻¹, что, возможно, связано как с наличием у ПЭГ второй, непрореагировавшей, OH-группы, так и со структурными изменениями в результате твердофазной реакции. Это дает возможность предполагать, что в условиях механохимического синтеза бензойные кислоты взаимодействуют с ПЭГ-6000.

Реакции этоксилирования ароматических кислот проводили в двух режимах – при механоактивации в течение 5 и 10 мин. Участки ИК-спектров, отвечающие за валентные колебания карбонильной группы, приведены на рис. 2б и 3б в увеличенном масштабе. Из этих данных следует, что при увеличении времени механохимической активации до 10 минут изменяются соотношения интенсивностей полос поглощения, которые относятся к валентным колебаниям C=O-групп исходных кислот и

этоксилированных продуктов реакции. При этом возрастает интенсивность полос поглощения C=O-групп этоксилированных продуктов. В этой связи, очевидно, что увеличение времени механохимического воздействия приводит к возрастанию степени превращения исходных компонентов реакционной смеси в продукты механосинтеза.

Предполагаемая схема механосинтеза этоксилированных производных бензойных кислот в условиях механохимической активации (МА) приведена на рис. 4.

Увеличение количества этоксилированных продуктов реакции в реакционной смеси при дальнейшем увеличении энергии механохимической активации может оказаться полезным с точки зрения технологии получения поверхностно-активных веществ. Известно, что галогензамещенные и нитропроизводные бензойной кислоты применяются как антимикробные средства в технических жидкостях [21]. В результате реакции этоксилирования таких бензойных кислот возможно получение галоген- и нитрозамещенных неионогенных поверхностно-активных веществ, которые будут обладать антимикробными и бактерицидными свойствами.

Выводы

Получены новые актуальные научные результаты, относящиеся к развитию метода механохимического этоксилирования бензойной кислоты и её производных, в энергонапряженном вибрационном аппарате.

Изменения структуры макромолекул этоксилированных производных бензойных кислот подтверждено методами ИК-спектроскопии.

Показано, что механохимическая реакция этоксилирования бензойных кислот осуществляется по карбоксильным группам.

Установлено, что степень превращения исходных компонентов реакционной смеси в этоксилированные производные бензойных кислот зависит от времени механохимической активации.

Список литературы

1. Болдырев, В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых тел // Успехи химии. – 2006. – №3. Т.75. – С. 203-216.
2. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 343 с.
3. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием / Н.З. Ляхов [и др.] // Успехи химии. – 2010. – №3. Т.79. – С. 218-233.
4. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.
5. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
6. Gratz, S. Mechanochemical polymerization – controlling a polycondensation reaction between a diamine and a dialdehyde in a ball mill / S. Gratz, L. Borchardt // RSC Adv. – 2016. – Vol.6. – P. 64799-64802.
7. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
8. Matsuoka, M. Kinetics of solid-state polymorphic transition of glycine in mechanochemical processing / M. Matsuoka, J. Hirata, S. Yoshizawa // Chemical engineering research and design. – 2010. – Vol.88. – P. 1169-1173.
9. Identification of a new cocrystal of citric acid and paracetamol of pharmaceutical relevance / M. A. Elbagerma [et al.] // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – Vol.13. – P. 1877-1884.
10. О возможностях обнаружения промежуточных состояний в механохимическом синтезе молекулярных комплексов / И.А. Туманов [и др.] // Журнал физической химии. – 2012. – №6. Т.86. – С. 1125-1128.
11. Miao, Yu-Run. Mechanochemical Reactions of Metal-Organic Frameworks / Yu-Run Miao, K.S. Suslick // Advances in Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol.71. – P. 403-434.
12. Бутягин, П.Ю. О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях // ДАН РФ. – 1993. – №3. Т.331. – С. 311-314.
13. Бутягин, П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии. – 1984. – Вып.2. Т.53. – С. 1769-1789.
14. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants / P. Sallaya, L. Farkas, A. Szlovak, G. Fogassy // J. Surfactants Deterg. – 2002. – No.4. Vol.5. – P. 353-357.
15. O’Lenick, A.J. Group selectivity of ethoxylation of hydroxy acids / A.J. O’Lenick // J. Society of Cosmetic Chemists. – 1993. – No.6. Vol.44. – P. 319-328.
16. Овчинников, П.Ф. Виброреология. – Киев: Наукова думка, 1983. – 243 с.
17. Блехман, И.И. Что может вибрация. О «вибрационной механике» и вибрационной технике. – М.: Наука, 1988. – 208 с.
18. Чуев, В.П. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В.П. Чуев, Л.А. Лягина, В.В. Болдырев // ДАН СССР. – 1990. – №4. Т.315. – С. 916-920.
19. Kumar, T.A. Mechanochemical synthesis of small organic molecules / T.A. Kumar, A. Bose, P. Mal // Beilstein J. Org. Chem. – 2017. – Vol.13. – P. 1907-1931.
20. Чуев, В.П. Механохимический синтез фталазола / В.П. Чуев, Л.А. Лягина, Е.Ю. Иванов // ДАН СССР. – 1989. – №6. Т.307. – С. 1429-1432.
21. Патент RU 2325203 С2. Антимикробные композиции, содержащие ароматические карбоновые кислоты и спиртовой растворитель / Тейлор Тимоти Дж. и др. (US); ЗЭ ДАЙАЛ КОРПОРЕЙШН (US). – Заявл. 2004.11.23; опубл. 2008.05.27.

S.L. Khil’ko /Cand. Sci. (Chem.), R.A. Makarova /Cand. Sci. (Chem.),
 R.G. Semyonova /Cand. Sci. (Chem.)/
 L.M. Litvinenko Institute of Physial Organic and Coal Chemistry (Donetsk)

SOLID-PHASE ETHOXYLATION OF AROMATIC ACIDS

Background. The interest in carrying out solid-phase chemical reactions under the action of mechanical forces on the reaction mixture is since the mechanochemical method of carrying out the reactions is much simpler, cheaper, and in some cases, more efficient than the implementation of reactions in solution. Mechanochemical processes are not associated with the use of solvents, catalysts; the reac-

tions are carried out at room temperature and with a significant reduction in the reaction time. This is promising for the technology of obtaining dosage forms, surfactants, sorbents, redox polymers, etc. Investigation of the regularities of the course of solid-phase mechanochemical reactions depending on the variation of the parameters of the mechanical load is relevant. The study of the possibility of carrying out the mechanochemical synthesis of ethoxylated derivatives of organic acids may be promising for the preparation of halogen-substituted and nitro-substituted nonionic surfactants that will have antimicrobial and bactericidal properties.

Materials and/or methods. Mechanochemical solid-phase reactions of organic acids with PEG-6000 were carried out in a 75T-DrM vibration apparatus at a vibration frequency $\nu = 50$ Hz and an amplitude $A = 3.0...5.0$ mm. The value of vibration acceleration was $296...493$ m/s²; the force acting on the material layer from the side of the working medium with the mass $MT = 1.13$ kg was $334...557$ N. The time of mechanochemical activation of the reagent mixture was $\tau_{AK} = 5$ and 10 min.

IR spectra were recorded on a Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer in KBr pallets.

Results. It was shown by IR-spectroscopy that the solid-phase reaction of ethoxylation of benzoic acids proceeds through the carboxyl groups. The spectra of activated reaction mixtures contain absorption bands of the initial reagents and new ones, which can be attributed to the reaction products. In the absorption region of the stretching vibrations of the carbonyl group, two bands are recorded, one of which belongs to the initial acid, and the other, shifted to the high-frequency region by $20...35$ cm⁻¹, can be attributed to the stretching vibrations of the C=O group of the resulting compound. With an increase in the time of mechanochemical activation, the ratios of the intensities of the absorption bands of the stretching vibrations of the C=O group of the initial acids and the ethoxylated reaction products change. In this case, the intensity of the absorption bands of the C=O groups of the ethoxylated products increases. It is shown that an increase in the time of mechanochemical action leads to an increase in the degree of conversion of the initial components of the reaction mixture into products of mechanochemical synthesis.

Conclusion. For the first time, the possibility of solid-phase mechanochemical synthesis of ethoxylated derivatives of benzoic acids in an energy-intensive vibration apparatus is shown. Changes in the structure of macromolecules of ethoxylated derivatives of benzoic acids were confirmed by IR-spectroscopy. It was shown that the mechanochemical reaction of ethoxylation of benzoic acids is carried out at the carboxyl groups. It was found that the degree of conversion of the initial components of the reaction mixture into ethoxylated derivatives of benzoic acids depends on the time of mechanochemical activation.

Keywords: benzoic acid; ortho-chlorobenzoic acid; ortho-nitrobenzoic acid; polyethylene glycol (PEG-6000); mechanochemical solid-phase reactions; IR-spectroscopy.

Сведения об авторах

С.Л. Хилько

SPIN-код: 2972-0960
 Author ID: 1020818
 Телефон: +380 (71) 331-38-03
 Эл. адрес: sv-hilko@yandex.ru

Р.А. Макарова

SPIN-код: 1486-6140
 Author ID: 1020652
 Телефон.: +380 (71)375-07-66
 Эл. адрес: makarova.ra@yandex.ru

Р.Г. Семенова

SPIN-код: 5696-3297
 Author ID: 1020190
 Телефон: +380 (71)380-08-08
 Эл. адрес: reemma2010@yandex.ua

Статья поступила 28.08.2021

© С.Л. Хилько, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова, 2021

Рецензент д.х.н., проф. В.В. Шаповалов