

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ****С.Л.Хилько, О.И.Невечеря, Р.А.Макарова, Р.Г.Семенова****MECHANOCHEMICAL ETHOXYLATION OF BENZOIC ACID AND ITS HALOGENE DERIVATIVES****S.L.Khil'ko, O.I.Nevcherya, R.A.Makarova, R.G.Semenova***Институт физико-органической химии и углехими, им. Л.М. Литвиненко, Донецк, sv-hilko@yandex.ru*

Методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате получены этоксилированные производные галогензамещенных бензойных кислот. Продукты реакции охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Показано, что в результате реакций этоксилирования происходят изменения в ИК-спектрах продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. Полосы поглощения колебаний карбонильной группы кислот при образовании продуктов реакции смещаются в высокочастотную область. Методом потенциометрического титрования растворов галогенсодержащих бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с полиэтиленгликолем установлено уменьшение количества карбоксильных групп в этоксилированном образце. Согласно данным ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования взаимодействие бензойных кислот с полиэтиленгликолем протекает по карбоксильной группе.

Ключевые слова: бензойная кислота, галогенпроизводные бензойной кислоты, этоксилирование, механохимические реакции, ИК-спектроскопия, кислотно-основное титрование, потенциометрия

Для цитирования: Хилько С.Л., Невечеря О.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. Механохимическое этоксилирование бензойной кислоты и ее галогенпроизводных // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.64-67. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).64-67](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).64-67)

Ethoxylated derivatives of halogen-substituted benzoic acids have been obtained by the method of mechanochemical solid-phase synthesis in a vibrating apparatus. The reaction products have been characterized by IR spectroscopy and acid-base potentiometric titration. It has been shown that, as a result of ethoxylation reactions, changes occur in the IR spectra of the reaction products in comparison with the initial reagents. The absorption bands of vibrations of the carbonyl group of acids during the formation of reaction products are shifted to the high-frequency region. The method of potentiometric titration of solutions of halogen-containing benzoic acids and the products of their interaction with polyethylene glycol has revealed a decrease in the number of carboxyl groups in the ethoxylated sample. According to IR spectroscopy and potentiometric titration data, the interaction of benzoic acids with polyethylene glycol proceeds through the carboxyl group.

Keywords: benzoic acid, halogenated derivatives of benzoic acid, ethoxylation, mechanochemical reactions, IR-spectroscopy, acid-base titration, potentiometry

For citation: Khil'ko S.L., Nevcherya O.I., Makarova R.A., Semenova R.G. Mechanochemical ethoxylation of benzoic acid and its halogene derivatives // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.64-67. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).64-67](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).64-67)

Введение

Перспективным направлением «зеленой» химии является разработка новых промышленных процессов, которые должны быть экологически безопасными и экономически целесообразными по сравнению с традиционными методами химии [1-3]. В этой связи актуальным является исследование закономерностей протекания реакций механохимического органического синтеза, поскольку такие реакции идут в одну стадию (механическая обработка порошкообразного материала) при отсутствии растворителей, катализаторов, нагревания и с сокращением общего времени получения продукта [4-7]. В настоящее время механохимические методы активации твердофазных реакций широко применяются в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [8,9]. Интерес к твердофазным механохимическим реакциям связан с возможностью их использования в технике, особенно

при создании новых, так называемых, «сухих» технологических процессов [4-9].

Механохимические превращения связаны с разрывом связей в молекулах [8-10]. При интенсивном механическом воздействии на полиэтиленгликоль происходит деструкция его макромолекул с образованием более низкомолекулярных фрагментов [11]. Твердофазные механохимические реакции между молекулярными кристаллами органических веществ связаны прежде всего с радикальным механизмом реакций [12].

Реакция этоксилирования важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих, эмульгирующих, стабилизирующих агентов, растворителей, химических промежуточных соединений и др. Этоксилирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добав-

лении этиленоксида к соединениям, содержащим группы с активным водородом: -ОН, -COOH, -NH₂ [13-15].

Следует отметить, что проведение реакции этоксилирования химическими методами достаточно трудоемко и требует выполнения ряда условий: работа с газообразным оксидом этилена, наличие катализатора, длительность процесса, температура [13-15].

Известно, что галогензамещенные бензойные кислоты применяются в органическом синтезе [16] и как антибактериальные средства в технических жидкостях [17]. В результате реакции этоксилирования таких бензойных кислот возможно получение галогензамещенных неионогенных поверхностно-активных веществ, обладающих бактерицидными свойствами.

Целью работы было проведение реакции этоксилирования бензойной кислоты и ее галогензамещенных с полиэтиленгликолем механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть

Механохимические твердофазные реакции галогензамещенных ароматических кислот (о- и м-хлор-, о- и м-бром-, о-йодбензойные кислоты) с полиэтиленгликолем проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ 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:

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

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

Количество энергии, приходящееся на единицу массы вещества (масса реакционной смеси, $m = 2$ г), составляло $K(U_y)/m = 0,25 \div 0,70$ Дж/г. Величина силы на единицу массы реакционной смеси, $F/m = 167,0 \div 278,5$ Н/г. Время механохимической активации смеси реагентов составляло $\tau_{AK} = 5$ минут.

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr. Количество активных кислых карбоксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей бензойных кислот и продуктов их этоксилирования (50 мл 0,05% растворов в 0,1 н NaOH) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl})$.

Результаты и их обсуждение

На рис.1-4 приведены ИК-спектры компонентов механохимических реакций: бензойных кислот (бензойная, о-хлор-, о-бром- и о-йодбензойные кислоты), ПЭГ-6000 и продуктов взаимодействия этих кислот с ПЭГ-6000. О протекании этоксилирования свидетельствуют изменения в ИК-спектрах продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. В спектрах реакционных смесей 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 исходной кислоте, а другая, смещенная в высокочастотную область на $20\text{-}35$ см⁻¹, может быть отнесена к валентным колебаниям С=О группы образующегося продукта реакции. Изменяются полосы поглощения ОН-колебаний кислот и ПЭГ. Это дает возможность предполагать, что в условиях механохимического синтеза бензойные кислоты взаимодействуют с ПЭГ-6000, однако реакция не проходит до конца.

Результаты потенциометрического кислотно-основного титрования галогензамещенных бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с полиэтиленгликолем приведены в таблице. Как следует из этих данных, количество карбоксильных групп в продуктах реакции уменьшается по сравнению с их количеством в исходных кислотах. Выход этоксилированного продукта реакции для образцов галогенпроизводных бензойных кислот выше, чем для самой бензойной кислоты, что, очевидно, связано с влиянием заместителей.

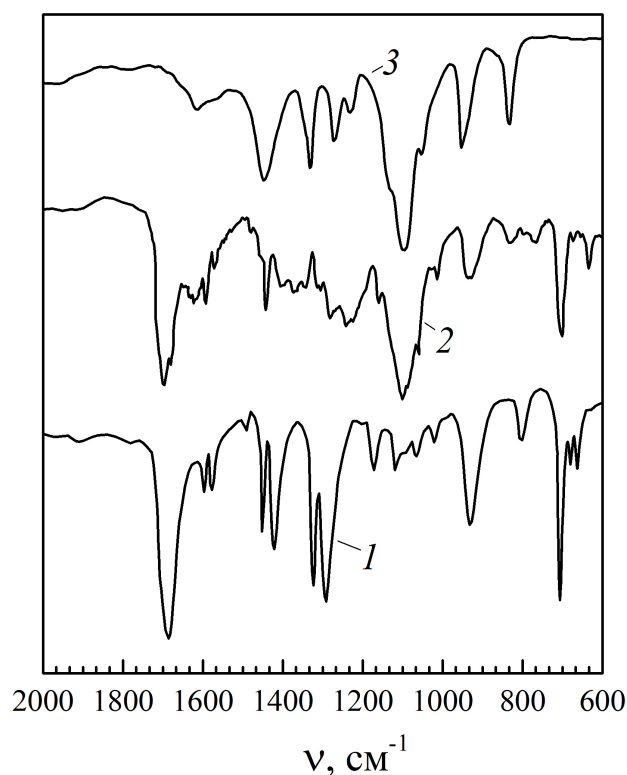


Рис.1. ИК спектры в таблетках KBr: 1 — бензойная кислота; 2 — бензойная кислота + ПЭГ-6000; 3 — ПЭГ-6000

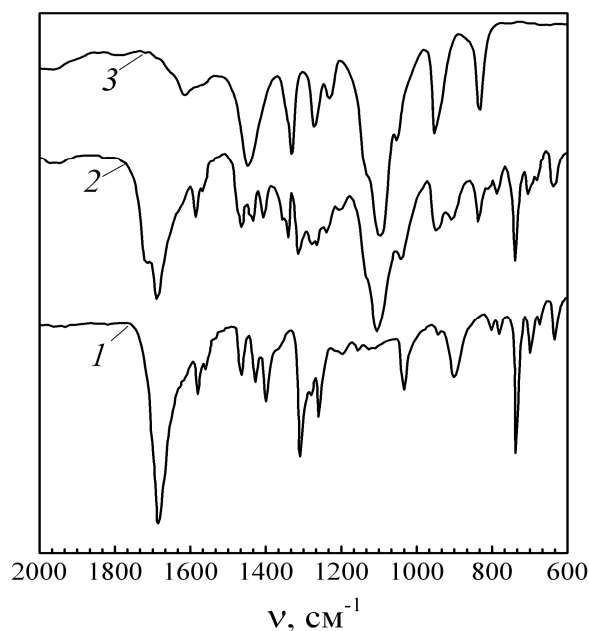


Рис.2. ИК-спектры в таблетках KBr: 1 — о-хлорбензойная кислота; 2 — о-хлорбензойная кислота+ПЭГ-6000; 3 — ПЭГ-6000

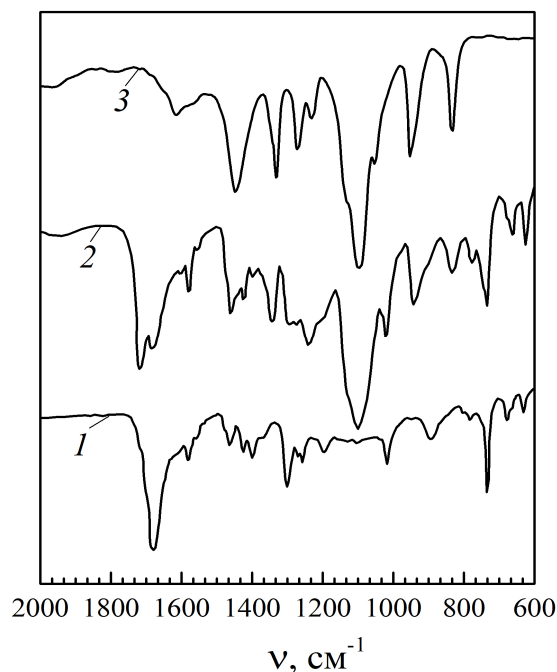


Рис.3. ИК-спектры в таблетках KBr: 1 — о-бромбензойная кислота; 2 — о-бромбензойная кислота+ПЭГ-6000; 3 — ПЭГ-6000

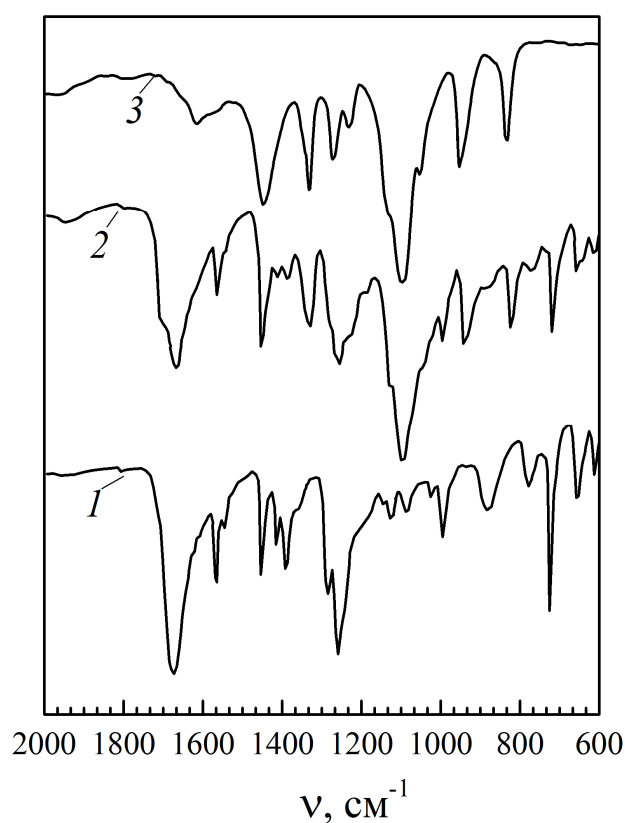


Рис.4. ИК-спектры в таблетках KBr: 1 — о-йодбензойная кислота; 2 — о-йодбензойная кислота + ПЭГ-6000; 3 — ПЭГ-6000

Таким образом, результаты исследования продуктов твердофазного механохимического синтеза методами ИК спектроскопии и потенциометрического титрования указывают на то, что $-\text{COOH}$ группа является реакционным центром, по которому протекает взаимодействие бензойных кислот с полиэтиленгликолем.

Следует отметить, что в данных условиях проведения механохимического синтеза (величины K (U_y)/ m , F/m , τ_{AK}) выход продуктов реакции невелик. Можно предположить, что для увеличения выхода продуктов реакции потребуются изменение условий проведения механохимического эксперимента.

Характеристики бензойных кислот и продуктов их этоксилирования

Кислота	[COOH], мг-экв/г в кислоте	[COOH], мг-экв/г в продукте реакции	Выход продукта реакции, %	Частота C=O колебаний в ИК-спектре, cm^{-1}	
				$\nu_{\text{C=O}}$ в кислоте	$\nu_{\text{C=O}}$ в продукте реакции
Бензойная	1,2	1,0	17	1688	1714
о-хлорбензойная	1,6	1,2	25	1694	1727
м-хлорбензойная	1,5	1,2	20	1698	1725
о-бромбензойная	2,0	1,6	25	1690	1727
м-бромбензойная	1,5	1,2	20	1688, 1693	1721
о-йодбензойная	2,8	2,0	28	1688	1722

1. Зеленая химия в России / Под ред. В.В.Лунина, П.Тундо, Е.С.Локтевой. М.: Изд-во МГУ, 2004. 230 с.
2. Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Зеленая химия и тенденции ее развития // Успехи химии и хим. технологии. 2017. Т.31. №15. С.84-85.
3. Тарасова Н.П., Макарова А.С., Щукина М.Ю. и др. Зеленая химия и российская промышленность // Вестник РАН. 2013. Т.83. №12. С.1068-1075.
4. Болдырев В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т.75. №3. С.203-216.
5. James S.L., Friscic T. Mechanochemistry: fundamentals and applications in synthesis // Chem. Commun. 2013. Vol.49. P.5349-5365.
6. Achar T.K., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules // Beilstein J. Org. Chem. 2017. Vol.13. P.1907-1931. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.186>
7. Guan-Wu Wang. Mechanochemical organic synthesis // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol.42. P.7668-7700. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS35526H>
8. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е.Г.Авакумов Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
9. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
10. Baláz P. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol.42. P.7571-7637.
11. Oprea C., Vasiliu-Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Cambridge Int. Science Publishing, 2003. 650 p.
12. Радциг В.А. Механохимия полимеров глазами метода ЭПР (обзор) // Хим. физика. 2004. Т.23. №10. С.70-109.
13. Umbach W., Stein W. Continuous alkoxylation process // J. Am. Oil Chem. Soc. 1971. Vol.48. №8. P.394-397. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02637359>
14. Sallaya P., Farkas L., Szlovák Z., Fogassy G. Novel general procedure for the preparation of homogeneous nonionic surfactants // J. Surfactants Deterg. 2002. Vol.5. №4. P.353-357.
15. Hreczueh W., Miszkiewicz W., Szymanowski J., Zimoch J., Jerzykiewicz A. High ethoxylated alcohols with narrow distribution of homologues // J. Chem. Biotechnol. 1996. Vol.67. P.53-60.
16. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990. 560 с.
17. Патент RU 2325203 C2. Антимикробные композиции, содержащие ароматические карбоновые кислоты и спиртовой растворитель / Т.Дж.Тейлор, Э.П.Сейтц, П.С.Фокс Дж.Л.Фалс. Заявл. 10.10.2008. Оpubл. 27.05.2008. Бюл. №15. 16 с.
2. Alferova N.A., Minakova A.M., Averina YU.M., Menshikov V.V. Zelenaya khimiya i tendentsii yeye razvitiya [Green chemistry and trends in its development]. Uspekhi khimii i khim. Tekhnologii — Advances in Chemistry and Chemical Technology, 2017, vol. 31, no. 15, pp. 84-85.
3. Tarasova N.P., Makarova A.S., Shchukina M.YU., et al. Zelenaya khimiya i rossiyskaya promyshlennost [Green chemistry and Russian industry]. Vestnik RAN — Herald of the Russian Academy of Sciences, 2013, vol. 83, no. 12, pp. 1068-1075.
4. Boldyrev V.V. Mehanohimija i mehanohimicheskaja aktivacija tverdyh veshhestv [Mechanochemistry and mechanochemical activation of solids]. Uspehi Himii — Advances in Chemistry, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203-216.
5. James S.L., Friscic T. Mechanochemistry: fundamentals and applications in synthesis. Chem. Commun, 2013, vol. 49, pp. 5349-5365.
6. Achar T.K., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules. Beilstein J. Org. Chem, 2017, vol. 13, pp. 1907-1931. doi: <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.186>
7. Guan-Wu Wang. Mechanochemical organic synthesis. Chem. Soc. Rev., 2013, vol. 42, pp. 7668-7700. doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS35526H>
8. Fundamentalnye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologiy [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis, and mechanochemical technologies]. Ed. Avakumov Ye.G. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2009. 342 p.
9. Barambojm N.K. Mehanohimija vysokomolekuljarnyh soedinenij [Mechanochemistry of high-molecular compounds]. M.: Himija, 1978, 384 p.
10. Baláz P. Hallmarks of Mechanochemistry: From nanoparticles to technology. Chem. Soc. Rev., 2013, vol. 42, pp. 7571-7637.
11. Oprea C., Vasiliu-Oprea C., Dan F. Macromolecular mechanochemistry: Polymer mechanochemistry. Cambridge: Cambridge Int. Science Publishing, 2003, 650 p.
12. Radtsig V.A. Mekhanokhimiya polimerov glazami metoda EPR (obzor) [Mechanochemistry of polymers through the eyes of the EPR method (review)]. Khim. Fizika — Russian Journal of Physical Chemistry B, 2004, vol. 23, no. 10, pp. 70-109.
13. Umbach W., Stein W. Continuous alkoxylation process. J. Am. Oil Chem. Soc., 1971, vol. 48, no. 8, pp. 394-397. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02637359>
14. Sallaya P., Farkas L., Szlovák Z., Fogassy G. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants. J. Surfactants Deterg., 2002, vol. 5, no. 4, pp. 353-357.
15. Hreczueh W., Miszkiewicz W., Szymanowski J., Zimoch J., Jerzykiewicz A. High Ethoxylated Alcohols with Narrow Distribution of Homologues. J. Chem. Biotechnol., 1996, vol. 67, pp. 53-60.
16. Agronomov A.Ye. Izbrannyye glavy organicheskoy khimii [Selected Chapters of Organic Chemistry]. M.: Khimiya, 1990, 560 p.
17. Taylor T.J., Seitz E.P., Fox P.S., Fals J.L. Antimikrobnyye kompozitsii, soderzhashchiye aromaticheskiye karbonovyye kisloty i spirtovoy rastvoritel [Antimicrobial compositions of aromatic carboxylic acid and alcoholic solution]. Patent RF, no. 2325203C2, 2008.

References

1. Zelenaya khimiya v Rossii [Green chemistry in Russia]. Ed. Lunina V.V., Tundo P., Loktevov Ye.S. Moscow, MSU Publ., 2004. 230 p.