

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 3, Number 355 (2015), 5 – 10

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 3, Number 355 (2015), 5 – 15

**REACTION OF HYDRAZINOLYSIS OF BUTYL ESTER
OF TRICHLOROACETIC ACIDS AT PRESENCE
OF THE HETEROGENEOUS CATALYST**

S. A. Dzhumadullayeva¹, A. B. Bayeshov², M. O. Altynbekova¹, B. S. Abzhalov¹

¹K. A. Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, Kazakhstan,

²Institute of organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sveta.jumadullayeva@iktu.kz

Keywords: hydrazinolysis, hydrazine, hydrazide, adsorption, catalyst.

Abstract. In this work for the first time the reaction of hydrazinolysis of the butyl ester of trichloroacetic acid in the presence of sulfonic acid cation exchanger KU-2-8 is considered. Experiments were made in the static conditions. This work studies the influence of various factors (quantity of hydrazine hydrate, catalyst, butyl alcohol, temperature, reaction duration) on formation of hydrazide of trichloroacetic acid. It reveals optimum conditions of synthesis under which the most hydrazide yield made 65%. In comparable conditions trichloroacetic acid hydrazinolysis investigated. Thus hydrazide yield made 31%. On the basis of IR-spectroscopic researches the probable mechanism of trichloroacetic acid hydrazinolysis and its butyl ester with the active centers of sulfonic cation-exchange is offered. It is shown that the reaction proceeds on the surface of cation-exchange with formation of the cyclic transitional complexes decaying in hydrazide and butyl alcohol. The practical value of this work is to develop an effective method of trichloroacetic acid preparation.

УДК 541.128:[546.171.5+547.235]

**ҮШХЛОРСІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ БУТИЛДІ ЭФИРИНІҢ
ГИДРАЗИНОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫН ГЕТЕРОГЕНДІ
КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА ЗЕРТТЕУ**

С. А. Жұмаділлаева¹, Ә. Б. Бәешов², М. О. Алтынбекова¹, Б. С. Абжалов¹

¹Қожа Ахмет Яссауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,

²Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: гидразинолиз, гидразин, гидразид, адсорбция, катализатор.

Аннотация. Жұмыста алғаш рет үшхлорсіркеқышқылының бутилді эфирінің гидразинолиз реакциясы сульфокышқылды катионит КУ-2-8 қатысында қарастырылды. Тәжірибелер статикалық жағдайда жүргізілді. Үшхлорсірке қышқылы гидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидраттың, катализатордың, бутил спиртінің мөлшері, температура, реакция ұзақтығы) әсері зерттелді. Синтездің оңтайлы жағдайларында гидразидтің шығымы 65%. Салыстырмалы жағдайларда үшхлорсірке қышқылының гидразинолизі зерттелді. Бұл кездегидразид шығымы 31 % болды. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде үшхлорсірке қышқылы бутил эфирінің гидразинолиз реакциясы сульфокатиониттің активті центрлерінің қатысуымен жүзеге асатын механизмі ұсынылды. Реакцияның катионит бетінде циклді ауыспалы комплекстердің түзілуімен жүретіндігіжәне олардыңгидразид және бутил спиртіне ыдырайтындығы көрсетілген. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы үшхлорсірке қышқылының гидразидін алудың тиімді әдісін ойластыру болып табылады.

Қаныққан және қанықпаған карбон қышқылдарының гидразидтері және олардың туындылары дәрілік заттар немесе оларды синтездеуге арналған жартылай өнімдер және инсектофунгицидтер ретінде ауқымды қолданысқа ие [1-4]. Монохлорсірке қышқылының гидразиді органикалық синтезде кеңінен қолданылады [5, 6]. Үшхлорсірке қышқылының дихлорэтиленгидразиді ауылшаруашылығында нематоцид ретінде пайдаланылатын маңызды химикат болып табылады. Жүгері өсімдіктерінің өнім шығымын жоғарылату үшін гидразидтің сұйытылған ерітінділері қолданылады [7].

Гидразидтерді алу үшін карбон қышқылын немесе олардың күрделі эфирлерінгидразингидратпен катализатор қатысында тікелейәрекеттестіру әдістері тиімді болып саналады [8-11]. Осыған байланысты гетерогенді катализаторларды қолдануарқылы карбон қышқылдары және олардың туындыларынан практикалық жағынан маңызды гидразидтердісинтездеу өзекті мәселе болып табылады.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты үшхлорсірке қышқылыбутилді эфирінің сульфокышқылды катионит КУ-2-8 (Н) қатысында гидразинолиз реакциясын зерттеу және реакцияның механизмі жөнінде болжамдар жасау болып табылады.

Тәжірибе әдістемесі

Тәжірибелер статикалық жағдайларда жүргізілді. Үшхлорсірке қышқылының бутил эфирін алу үшінүшхлорсірке қышқылының pK_a (0,77) мәні ескерілді [12]. Сол себепті үшхлорсірке қышқылының бутил эфирін синтездеу катализатордың қатысынсыз жүргізілді.

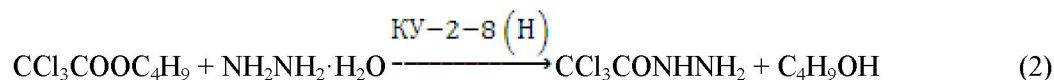


Кері мұздатқышпен жабдықталған көлемі 250 мл дөңгелек түпті колбаға 20 г (0,122 моль) үшхлорсірке қышқылын салып, 2,5 г (0,025 моль) концентрлі күкірт қышқылын және 12 г (0,162 моль) бутил спиртіні қосады. Реакциялық қоспаны 3 сағат қыздырады. Осыдан кейін реакциялық қоспанысалқындатып 50 мл 5%-ды натрий гидрокарбонаты ерітіндісімен бейтараптайды. Эфирлі қабатты бөліп алып айдайды. Қайнау температурасы 200-201 °С болатын үшхлорсірке қышқылының бутилді эфирін ары қарай гидразид алу үшін қолданады.

Ол үшін термометрмен жабдықталған көлемі 250 мл дөңгелек түпті колбаға 1 г (0,005 моль) үшхлорсірке қышқылының бутил эфирін, 1 г ауада кептірілген КУ-2-8 (Н) катионитін, 0,34 г (0,007 моль) гидразингидратты және 2,83 г (0,038 моль) бутил спирті мөлшерін алып, 3 сағат су моншасында 80°С температурада қыздыра отырып араластырады. Осыдан кейін реакциялық қоспаны бөлме температурасына дейін салқындатып, түзілген үшхлорсірке қышқылының гидразидінің ерітіндісін иониттен сүзіп алады да, оны 1 мл бутил спиртімен шаяды. Үшхлорсірке қышқылы гидразидінің ерітіндісін буландырады, алынған қатты күйдегі гидразидті 60°С температурада кептіреді. Гидразидті фотоколориметриялық әдіспен анализдейді [13]. Алынған гидразидтің балку температурасы 159-160°С. Синтездің бастапқы заттары мен өнімдерінің ИҚ-спектрлері «Impact 410» (АҚШ) спектрометрінде түсірілді.

Нәтижелер және оларды талдау

Зерттеулер жүргізілген жағдайларда үшхлорсірке қышқылы бутилді эфирі мен гидразингидраттың әрекеттесуінің негізгі өнімі үшхлорсірке қышқылының гидразиді болды.

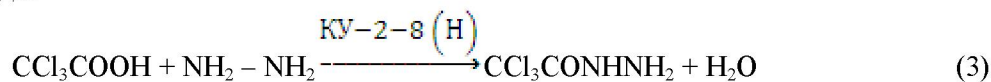


Үшхлорсірке қышқылы гидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидрат мөлшері, температура, реакция ұзақтығы) әсерлері зерттелді (кесте). Үшхлорсірке қышқылы бутил эфирінің гидразинолиздеу реакциясы нәтижесінде гидразидті синтездеу үшін оңтайлы жағдайда әрекеттесуші заттардың массалық қатынасы эфир:гидразингидрат:бутил спирті = 1:0,29:2,45 температура 80°C, реакция ұзақтығы 3 сағат болғанда гидразидтің шығымы 65% болды.

Үшхлорсірке қышқылы бутил эфирінің гидразинолизі (үшхлорсірке қышқылы бутил эфирінің массасы – 1 г)

ГГ, г	Катионит, г	БС, г	Реакция ұзақтығы, сағ.	Температура, °С	Гидразид шығымы, %
0,23	1,0	2,835	3	80	12
0,16	1,0	2,835	3	80	14
0,14	1,0	2,835	3	80	20
0,29	1,7	2,45	3	80	65
0,29	1,7	2,45	3	95	26
0,72	2,0	2,835	3	80	5
0,29	1,7	2,45	2	80	17
0,29	1,7	2,45	3	65	18
0,29	–	2,45	3	80	6

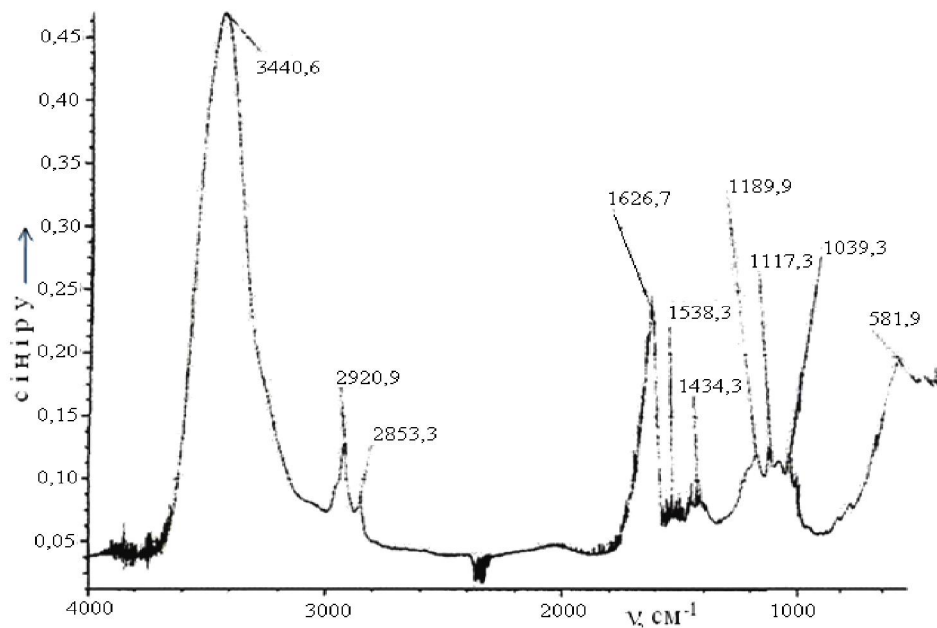
Салыстырмалы жағдайда үшхлорсірке қышқылынан гидразинолиз реакциясы арқылы үшхлорсірке қышқылының гидразидін синтездеу процесі зерттелді. Қарастырылып отырған жағдайда үшхлорсірке қышқылы мен гидразингидраттың әрекеттесу өнімі үшхлорсірке қышқылының гидразиді болды.



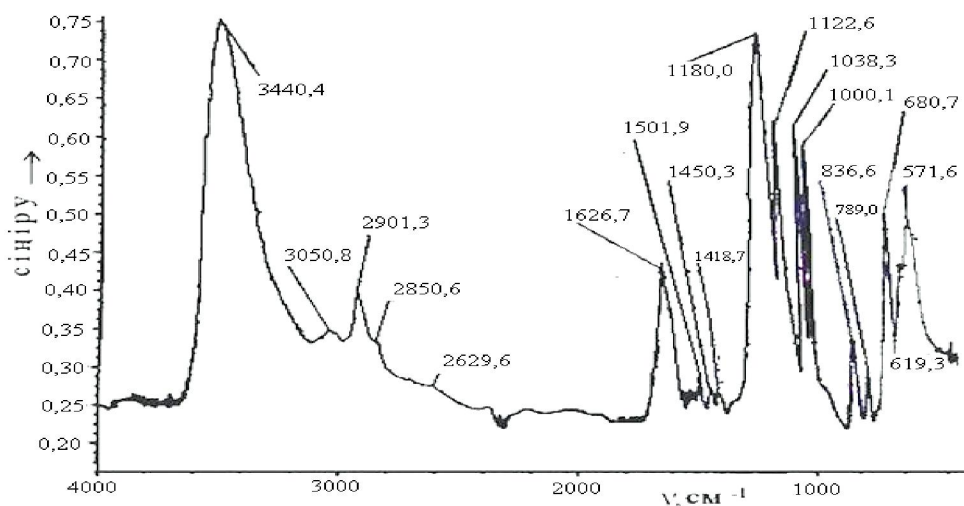
Синтезүшхлорсірке қышқылы бутил эфирінің гидразинолизіне ұқсас жағдайда жүргізілді. Әрекеттесуші заттардың массалық қатынасы үшхлорсірке қышқылы:гидразингидрат:бутил спирті = 1:0,34:2,84 температура 95°C, реакция ұзақтығы 3 сағат болғанда гидразидтің шығымы 31% болды.

Үшхлорсірке қышқылы гидразидінің ИҚ-спектрінде сіңіру жолақтары 3440 және 1538 см⁻¹ (N-H), 1626 см⁻¹ (C=O), 581 см⁻¹ (C-Cl) топтарының валенттілік тербелістеріне сәйкес келеді (1-сурет).

Үшхлорсірке қышқылының бутилді эфирінің гидразинолизінен кейінгі Н-формадағы KV-2-8 катионитінің ИҚ-спектрінде 1000-1200 және 550-650 см⁻¹ жиіліктегі сіңіру жолақтары катиониттің сульфотобының (-SO₃-) валенттік және деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді [14-20]. Сонымен қатар 1050-1300 см⁻¹ жиіліктегі бірнеше интенсивті сіңіру жолақтары катионит бетінде адсорбцияланған үшхлорсірке қышқылының бутил эфирінің C-O-C эфирлі байланысының тербелістеріне сәйкес келеді (2-сурет).

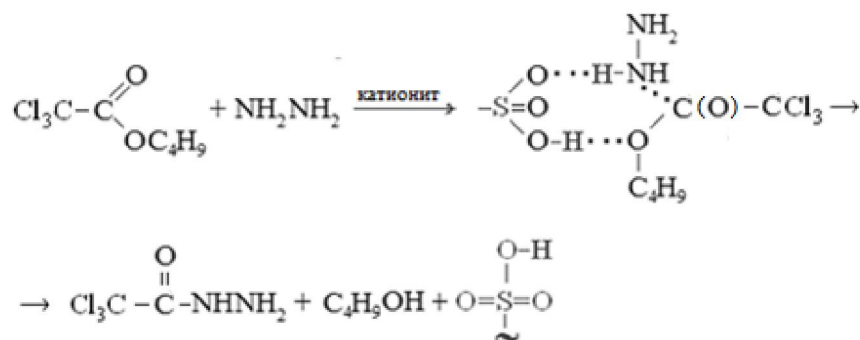


1-сурет – Үшхлорсірке қышқылының бутил эфирінен алынған гидразидтің ИҚ-спектрі



2-сурет – Үшхлорсірке қышқылы бутилді эфирінің гидразиолизінен кейінгі Н-формадағы КУ-2-8 катионитінің ИҚ-спектрлері

Үшхлорсірке қышқылының бутил эфирі және гидразин катионит бетінде адсорбцияланып, циклды ауыспалы комплекс түзіледі. Ары қарай оның ыдырауы нәтижесінде катионит бетінде үшхлорсірке қышқылының гидразиді, бутил спирті түзіледі. Бұл өнімдер катионит бетінен десорбцияланып ерітіндіге көшеді, ал катионит қайтадан қалпына келеді.



Сонымен алғашқы рет сульфокатионит КУ-2-8(Н) қатысында үшхлорсірке қышқылының бутилді эфирін гидразинолиздеу арқылы өзіне сәйкес гидразидті синтездеу процесі зерттелінді, сонымен қатар реакция механизмі жөнінде болжамдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Жұмаділлаева С.А., Башпов Ә.Б., Сайдахметова Д.С. Бензой қышқылының гетерогенді катализатор қатысында гидразинолиз реакциясының кинетикасын зерттеу // ҚР ҰҒА Баяндамалары. – 2012. – № 1. – 33-37 б.
- [2] Dzhumadullaeva S.A., Altynbekova M.O. A Mechanism for the Hydrazinolysis of Benzoic Acid in the Presence of Ion-exchange Catalyst // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 787, № 11. – P. 1943-1945.
- [3] Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. – Л.: Химия, 1979. – 224 с.
- [4] Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. – Йошкар-Ола: Марийское кн. изд., 1976. – 264 с.
- [5] Патент №1346427 СССР. Способ получения гидразида монохлоруксусной кислоты. Зайцев А.И., Поленцова В.И. Оpubл. 22.07.1980.
- [6] Патент №1100724 СССР. Способ получения триалкилгидразидов монохлоруксусной кислоты. Мильгром А.Е., Сахаров Ю.К. и др. Оpubл. 14.09.1977.
- [7] Patent № 3306935 USA. Trichloroacetic acid dichloroethylidene hydrazide and process there for. Joseph V. Karabinos, Christ N. Yiannios. Issue Date: 28.02.1977.
- [8] Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. – М.: Медицина, 1971. – 184 с.
- [9] Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрок И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Мир, 2003. – 192 с.
- [10] Патент №2147020 России. Способ получения гидразидов алифатических карбоновых кислот и их смесей. Дроздецкий А.Г., Радусhev А.В., Турбин А.С. и др. Оpubл. 27.03.2000.
- [11] Авт. свид. №1054775/23-4. СССР. Способ получения гидразидов 3-окси-4,4,4-трихлормасляной кислоты. Лукницкий Ф.И., Вовси Б.А. Оpubл. 14.01.1967.
- [12] Патент №1305262 СССР. Способ получения алифатических эфиров трихлоруксусной кислоты. Хаскин И.Г., Христин А.И., Бабин Е.П., Левинский М.И. и др. Оpubл. 05.03.1976.
- [13] Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
- [14] Либрович Н.Б., Сақун В.П., Соколов Н.Д. Колебательный спектр гидратированного протона // Теорет. и эксперим. химия. – 1978. – Т. 14, № 4. – С. 435-446.
- [15] Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Савельев В.А. Ион H_5O_2^+ в колебательных спектрах водных растворов сильных кислот // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225, № 6. – С. 1358-1360.
- [16] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
- [17] Денисов Г.С. Исследование диполь-дипольных взаимодействий в жидкой фазе по колебательным спектрам // В кн.: Спектроскопия взаимодействующих молекул. – Л.: ЛГУ, 1970. – С. 170-191.
- [18] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. – М.: Мир, 1969. – 310 с.
- [19] Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. – Л.: Химия, 1980. – 96 с.
- [20] Грагеров И.П., Погорельый В.К., Франчук И.Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. – Киев: Наукова Думка, 1978. – 215 с.

REFERENCES

- [1] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B., Saidakmetova D.S. Research of kinetics reactions of hydrazinolysis benzoic acids at presence of the heterogeneous catalyst. Reports of the NAS RK. 2012. 1, 33-37 (in Kaz.).
- [2] Dzhumadullaeva S.A., Altynbekova M.O. A Mechanism for the Hydrazinolysis of Benzoic Acid in the Presence of Ion-exchange Catalyst. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2013, 787, 11, 1943-1945 (in Eng.).

- [3] Ioffe B.V., Kuznetsov M.A., Potekhin A.A. Chemistry of organic derivatives of hydrazine. L.: Himiya, 1979. 224 p. (in Russ.).
- [4] Colla V.E., Berdinsky I.S. *Pharmacology and chemistry of derivatives of hydrazine*. Joshkar-Ola: Mariyskiy book edition, 1976. 264 p. (in Russ.).
- [5] Patent № 1346427 USSR. *Way of receiving hydrazide of monochloroacetic acid*. / A.I. Zaytsev and V.I. Polentsova. Issue Date: 22.07.1980 (in Russ.).
- [6] Patent № 1100724 USSR. *Way of receiving trialkylhydrazides of monochloroacetic acid*. A.E.Milgr, Yu.K. Sakharov, et.al. Issue Date: 14.09.1977 (in Russ.).
- [7] Patent № 3306935 USA. *Trichloroacetic acid dichloroethylidene hydrazide and process there for*. Joseph V. Karabinos, Christ N. Yiannios. Issue Date: 28.02.1977 (in Eng.).
- [8] Rubtsov M.V., Baychikov A.G. *Synthetic chemical-pharmaceutical preparations*. M.: Medicine, 1971. 184 p. (in Russ.).
- [9] Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. *Fundamentals of organic chemistry of medicinal substances*. M.: Mir, 2003. 192 p. (in Russ.).
- [10] Patent № 2147020, Russian Federation. *Way of receiving hydrazides of aliphatic carbonic acids and their mixes*. Drozdetsky A.G., Radushev A.V., Turbin A.S., et.al. Issue Date: 27.03.2000 (in Russ.).
- [11] Auth. Certificate № 1054775/23-4. USSR. *The way of receiving hydrazides 3-oksi-4,4,4-trichlorobutyric acid*. Luknitsky F.I., Vovsi B. A. Issue Date: 14.01.1967 (in Russ.).
- [12] Patent № 1305262 USSR. *Way of receiving aliphatic air of trichloroacetic acid*. Haskin I.G., Hristich A.I., Babin E.P., Levinsky M. I., et.al. Issue Date: 05.03.1976 (in Russ.).
- [13] Korenman I.M. *Photometric analysis. Methods of definition of organic compounds*. M.: Himiya, 1975. 360 p. (in Russ.).
- [14] Librovich N.B., Sakun V.P., Sokolov N.D. *An oscillatory range of the hydrated proton*. Experimental and theoretical chemistry. 1978, 14, 4, 435-446 (in Russ.).
- [15] Librovich N. B., Mayorov V.D., Savelyev V.A. *H₃O₂⁺ Ion in oscillatory ranges of water solutions of strong acids*. Report of Academy of Sciences of the USSR. 1975, 225, 6, 1358-1360 (in Russ.).
- [16] Littl L. *Infrared ranges of the adsorbed molecules*. M.: Mir, 1969. 514 p. (in Russ.).
- [17] Denisov G.S. *Research a dipole - dipolar interactions in the liquid phase on oscillatory ranges*. In book: Spectroscopy of the interacting molecules. L.: LSU, 1970. 170-191 (in Russ.).
- [18] Tsundel G. *Hydration and intermolecular interaction. Research of polyelectrolytes by method of infrared spectroscopy*. M.: Mir, 1969. 310 p. (in Russ.).
- [19] Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V. *Infrared ranges of absorption ion exchange materials*. L.: Himiya, 1980. 96 p. (in Russ.).
- [20] Gragerov I.P., Pogorelyy V.K., Franchuk I.F. *Hydrogen connection and fast proton exchange*. Kiev: Naukova Dumka, 1978. 215 p. (in Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРАЗИНОЛИЗА БУТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

С. А. Джумадуллаева¹, А. Б. Башов², М. О. Алтынбекова¹, Б. С. Абжалов¹

¹Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан,

²«Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», АО, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гидразинолиз, гидразин, гидразид, адсорбция, катализатор.

Аннотация. В настоящей работе впервые рассмотрена реакция гидразинолиза бутилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии сульфокислотного катионита КУ-2-8. Опыты проведены в статических условиях. Изучено влияние различных факторов (количества гидразингидрата, катализатора, бутилового спирта, температуры, продолжительности реакции) на образование гидразида трихлоруксусной кислоты. Выявлены оптимальные условия синтеза, при которых наибольший выход гидразида составил 65 %. В сопоставимых условиях исследован гидразинолиз трихлоруксусной кислоты. При этом выход гидразида составил 31%. На основании ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм гидразинолиза трихлоруксусной кислоты и ее бутилового эфира с участием активных центров сульфокатионита. Показано, что реакция протекает на поверхности катионита с образованием циклических переходных комплексов, распадающихся с образованием гидразида и бутилового спирта. Практическая ценность данной работы заключается в разработке эффективного способа получения гидразида трихлоруксусной кислоты.

Поступила 05.03.2015 г.