

HYDRAZINOLYSIS OF SALICYLIC ACID IN THE PRESENCE ION EXCHANGER CATALYST

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

¹Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, Kazakhstan

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

E-mail: sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz

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

Abstract. In this work for the first time it is considered reaction kinetics of hydrazinolysis of the salicylic acid in the presence of highly basic anionite AV-17-8. Experiments were made in the static conditions.

This work studies the influence of various factors (the initial concentrations of salicylic acid hydrazine hydrate, temperature) on the rate of formation hydrazide salicylate. It is determined the first-order reaction by salicylic acid and hydrazine hydrate. The observed reaction rate constant is calculated from the kinetic equation of the second order. The value of the activation energy of the process, found from the Arrhenius dependence was 19,5 kJ/mol. On the basis of IR-spectroscopic researches it is offered the probable mechanism of salicylic acid hydrazinolys with participation of the active centers of anion exchanger. It is shown that the reaction proceeds on the surface of anion exchanger with formation of the transient complexes decaying in hydrazide and water. The practical value of this work is to develop an effective method of hydrazide of salicylic acid preparation.

УДК 541.128:[546.171.5+547.235]

Салицил қышқылының гидразинолизін ионитті катализатор қатысында зерттеу

С.А. Жұмаділлаева¹, Ә.Б. Баешов², М.О. Алтынбекова¹, Б.С. Абжалов¹

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

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

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

Аннотация. Бұл жұмыста алған рет салицил қышқылының гидразинолиз реакциясының кинетикасы жоғары негізді анионит АВ-17-8 қатысында қарастырылды. Тәжірибелер статикалық жағдайда жүргізілді. Салицилгидразидтің түзілу жылдамдығына әртүрлі факторлардың (салицил қышқылы және гидразингидраттың бастапқы концентрацияларының, температураның) әсері зерттелді. Реакцияның салицил қышқылы және гидразингидрат бойынша бірінші ретті екендігі анықталды. Байқалатын жылдамдық константалары екінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі бойынша есептелді. Аррениус тәуелділігі бойынша анықталған процестің активтендіру энергиясының шамасы 19,5 кДж/моль болды. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде салицил қышқылының гидразинолиз реакциясы аниониттің активті центрлерінің қатысуымен жүзеге асатын механизмі ұсынылды. Реакцияның анионит бетінде ауыспалы комплекстердің түзілуімен жүретіндігі және олардың гидразид және су түзе ыдырайтындығы көрсетілді. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы салицил қышқылының гидразидін алудың тиімді әдісін ойластыру болып табылады.

Ароматты карбон қышқылдарының гидразидтері және олардың туындылары физиологиялық активті заттар ретінде ауқымды қолданысқа ие [1,2] болғандықтан, қазіргі кезде оларды синтездеу әдістері зерттеушілердің назарын аударып жүр. Айталық, салицил қышқылы және оның

гидразидтері антимиқробты қасиеттер көрсетеді [3]. Осыған байланысты гетерогенді катализаторларды қолдану арқылы ароматты карбон қышқылдарынан практикалық жағынан маңызды гидразидтерді синтездеу өзекті мәселе болып табылады [4,5]. Сонымен қатар карбон қышқылдарының гидразинолиз реакциясының кинетикасы және механизмі жеткілікті дәрежеде зерттелмеген.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты алғашқы рет салицил қышқылы гидразинолизінің АВ-17-8 (ОН) иониті қатысында кинетикасын зерттеу және реакцияның механизмі жөнінде болжамдар жасау болып табылады.

Тәжірибе әдістемесі

Тәжірибелер статикалық жағдайларда жүргізілді. Механикалық аралас-тырғышпен, кері мұздатқышпен, термометрмен жабдықталған дөңгелек түпті колбаға салицил қышқылы, гидразингидрат, су және анионит АВ-17-8(ОН) салып, қоспаны су моншасында араластыра отырып қыздырады. Сол уақыт аралығында пипеткамен көлемі 0,5 мл сынама алып, гидразидті фотоколориметриялық әдіспен анализ өткізіледі [6]. Алынған гидразидтің балқу температурасы 289-290°C. Синтездің бастапқы заттары мен өнімдерінің ИҚ-спектрлері «Impact 410» (АҚШ) спектрометрінде түсірілді.

Процестің жүруіне температураның әсері 338–368 К интервалында зерттелінді, салицил қышқылының ($C_{СК}^0$) және гидразингидраттың ($C_{ГГ}^0$) концентрациялары сәйкесінше 0,05, 0,7, 0,9 және 0,81, 0,93, 1,06 моль/л интервалында өзгертілді. Реакцияның байқалатын жылдамдық константалары екінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуімен келесі формула бойынша есептеледі:

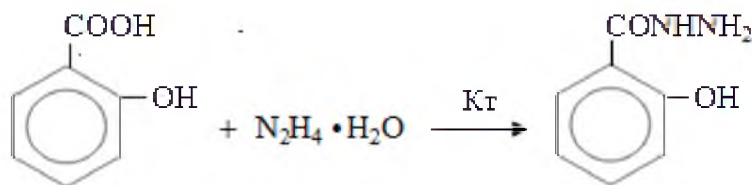
$$k = 2,3 / t (a - b) \lg b (a - x) / a (b - x)$$

мұнда: a және b – салицил қышқылы және гидразингидраттың бастапқы концентрациялары ($C_{СК}^0$ және $C_{ГГ}^0$); x – реакция өнімінің ағымдық концентрациясы ($C_{СТ}$); k – реакцияның жылдамдық константасы.

Реакцияның активтендіру энергиясы (E_a) $\lg k - 1/T$ тәуелділігінің графигі бойынша есептеледі (осы түзудің көлбеу бұрышының тангенсі сан-дық жағынан E_a мәніне тең болады) [7].

Нәтижелер және оларды талдау

Зерттеулер жүргізілген жағдайларда салицил қышқылы мен гидразингидраттың әрекеттесуінің негізгі өнімі салицил қышқылының гидразиді болды.



Әрекеттесуші заттардың массалық қатынасы СК:ГГ:КГ:Н₂О=1:0,72:2:12, температура 95°C, реакция ұзақтығы 2 сағат кезінде салицилгидразид шығымы 70 % болды.

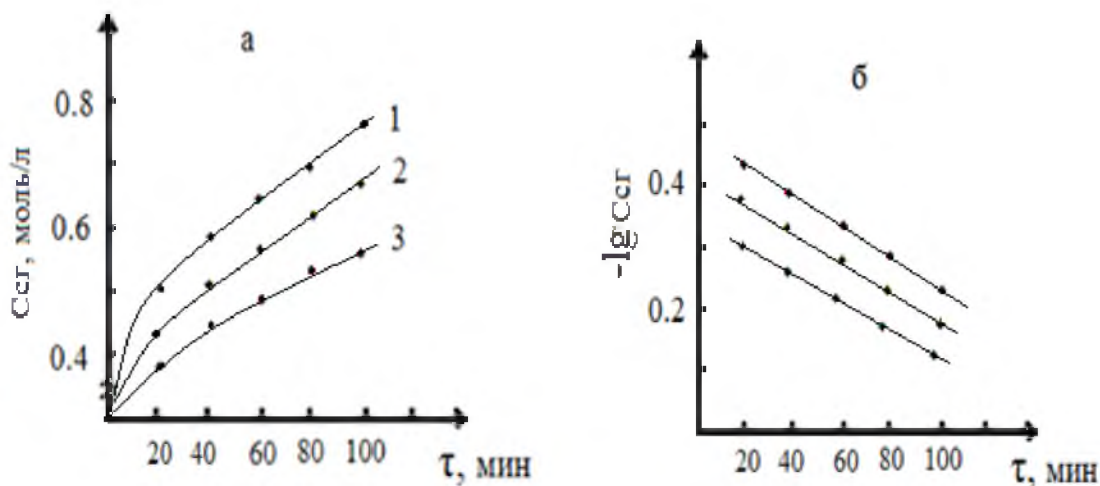
Элементтік анализ нәтижелері: С₇Н₈Н₂О₂ үшін есептелді, %: С-51,42; Н-5,71; N-20,02. Анықталды, %: С-51,44; Н-5,69; N-20,03.

Синтездің бастапқы заты ретінде салицил қышқылы, ал соңғы өнімі ретінде салицил қышқылының гидразиді алынғандықтан, олардың таза күйіндегі ИҚ-спектрлері түсірілді.

Салицил қышқылы гидразидінің ИҚ-спектрінде сіңіру жолақтары 3326, және 3269 см⁻¹ (N-H), 1626 см⁻¹ (C=O), 1600-1400 см⁻¹ (C₆H₆), 3000-2800 см⁻¹ (NH₂), 1000-1500 см⁻¹ (O-H) топтарының валенттілік тербелістеріне сәйкес келеді [8].

Салицил қышқылының әртүрлі бастапқы концентрациялары 0,05; 0,7; 0,9 моль/л кезінде салицил қышқылының гидразидін синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 1-суретте келтірілген. $\lg C_{СТ} - \tau$ сызықты тәуелділігінің болуы реакцияның салицил қышқылы бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Бұл кезде реакцияның жылдамдық константаларының мәндері өзгермейді:

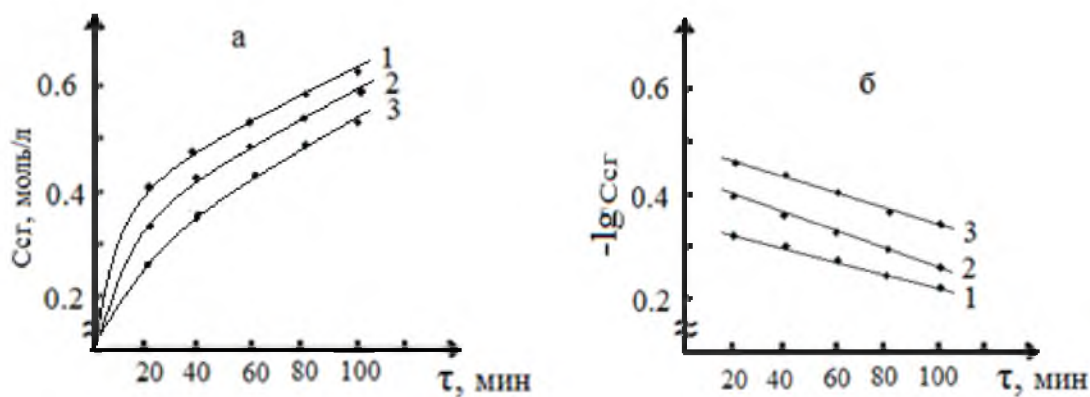
$$k_1 = k_2 = k_3 = 0,0023 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



1 сурет – Салицил қышқылының әртүрлі бастапқы концентрацияларында салицилгидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары: а - C_{CCT}^0 1 – 0,05, 2 – 0,7, 3 – 0,9 моль/л; Т - 368 К; б - $lg C_{CCT}$ - τ тәуелділігі.

Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрациялары процесінің өту жағдайына едәуір дәрежеде әсер етеді. Гидразингидраттың бастапқы концентрациялары 0,81 , 0,93 , 1,06 моль/л кезінде салицил қышқылының гидразидін синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 2-суретте келтірілген. $lg C_{CCT}$ - τ сызықтық тәуелділігінің болуы реакцияның гидразин-гидрат бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Реакцияның жылдамдық константаларының мәндері гидразингидраттың бастапқы концентрациялары артқан сайын өседі:

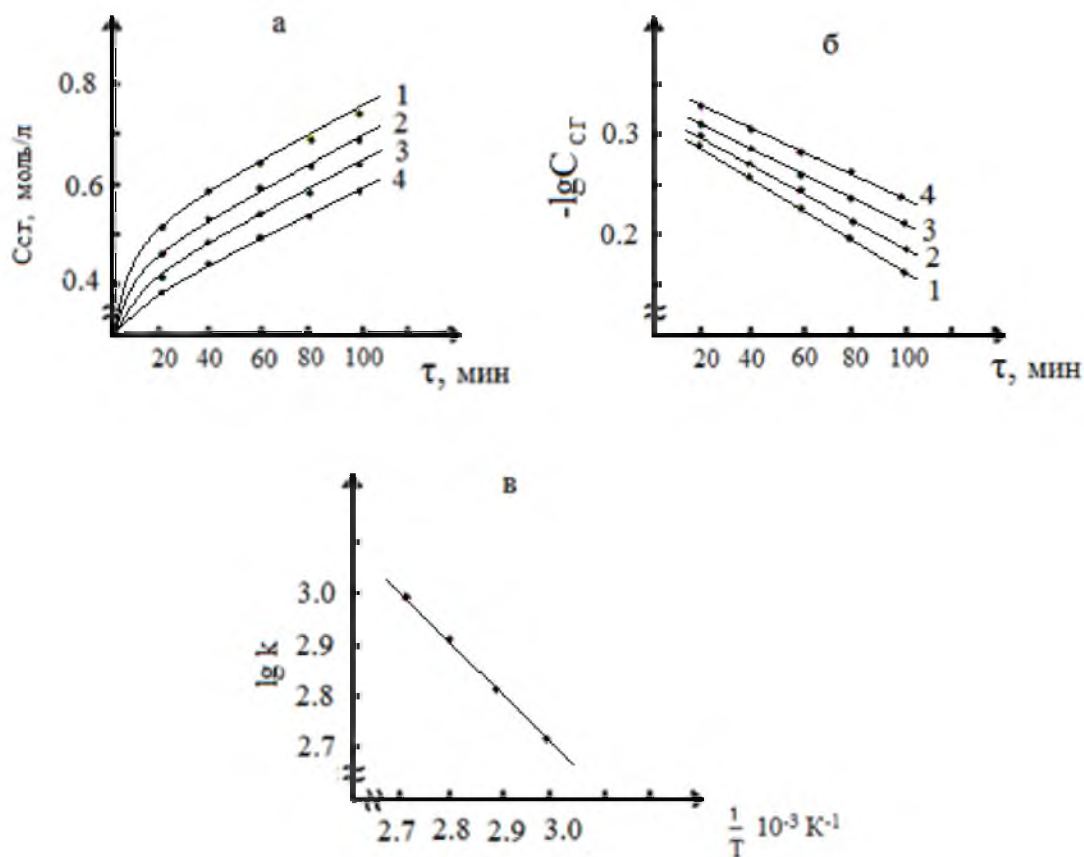
$$k_1 = 0,0012; k_2 = 0,0013; k_3 = 0,0015 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



2 сурет – Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрацияларында салицилгидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары: а - 1 – 0,81, 2 – 0,93, 3 – 1,06 моль/л, Т - 368 К; б - $lg C_{CCT}$ - τ тәуелділігі.

Салицил қышқылынан салицилгидразидті синтездеу реакциясының әртүрлі температурадағы кинетикалық қисықтары 3-суретте келтірілген. 338-368 К интервалында процесс температурасының жоғарылауы реакцияның жылдамдық константаларының өсуіне әкеледі:

$$k_1 = 0,0012; k_2 = 0,0013; k_3 = 0,0016; k_4 = 0,0017 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

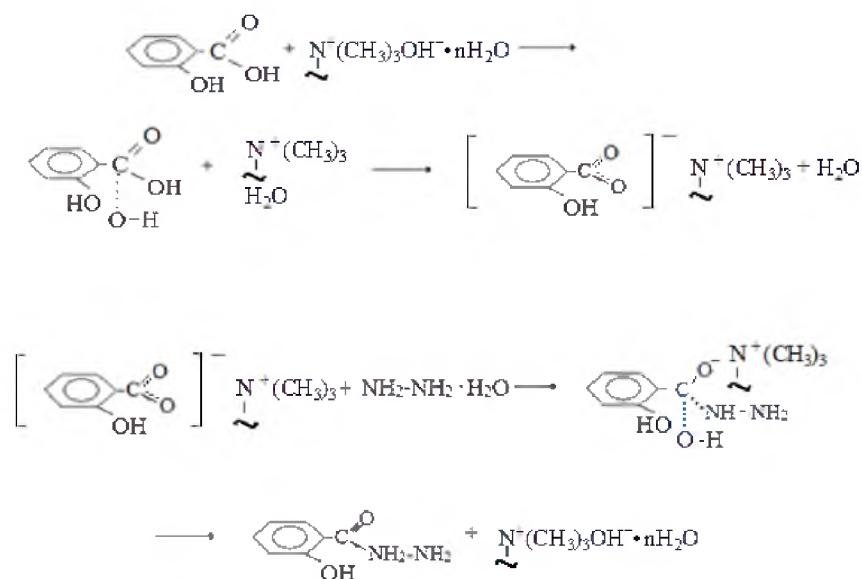


3 сурет – Өртүрлі температурада салицил қышқылынан салицил қышқылының гидразидін синтездеудің кинетикалық қисықтары: а - 1 – 338, 2 – 348, 3 – 353, 4 – 368 К; б - $-\lg C_{ст}$ - τ тәуелділігі; в - $\lg k$ - $1/T$ тәуелділігі.

Зерттелін отырған температуралар интервалында (338 – 368 К) Аррениус тәуелділігі бойынша анықталған активтендіру энергиясы 19,5 кДж/моль (3- сурет). Активтендіру энергиясының мұндай шамасы реакцияның диффу-зиялық облыста жүретіндігіне нұсқайды.

Алынған кинетикалық зерттеулер нәтижелері бойынша қарастырылып отырған реакцияның механизмі жөнінде болжамдар айтуға болады. Салицил қышқылының АВ–17–8(ОН) аниониті қатысында гидразинолиз реакциясының кинетикалық параметрлеріне сүйене отырып: активтендіру энергиясының төмен мәні, салицил қышқылы және гидразингидрат бойынша реакцияның бірінші ретті болуы, реакцияның анионит бетінде ауыспалы комплекстердің түзілуі арқылы жүретіндігіне нұсқайды [4].

Салицил қышқылының анионит бетінде адсорбциялануы оның карбоксилат анионына дейін гидролизденуі арқылы жүреді. Карбоксилат ионының (COO^-) анионит бетінде түзілуіне ИҚ-спектрде 1370, 1620 cm^{-1} аралығында интенсивті жолақтардың пайда болуы нұсқайды [9,10].



АВ-17-8(ОН) анионитінің бетінде адсорбцияланған салицил қышқылы ерітіндідегі гидразингидратпен әрекеттесін гидразид түзіледі және ол біртіндеп ерітіндіге десорбцияланады деп болжауға болады.

Сонымен алғашқы рет анионит АВ-17-8(ОН) қатысында салицил қышқылының гидразинолиз реакциясының кинетикалық заңдылықтары зерттелді және сонымен қатар реакция механизмі жөнінде болжамдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина - Л.: Химия, 1979. - 224с.
- [2] Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. -Йошкар-Ола: Марийское кн.изд., 1976. -264с.
- [3] Патент № 174115 Венгрии. Способ получения 3,5-диоксалициловой кислоты. Toht G., Kallay U., Tomas E.G. Опубл. 15.04.80.
- [4] 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. – V.787. – № 11. –P. 1943-1945.
- [4] Жұмаділлаева С.А., Баешов Ә.Б., Сайдахметова Д.С. Бензой қышқылының гетерогенді катализатор қатысында гидразинолиз реакциясының кинетикасын зерттеу // ҚР ҰҒА Баяндамалары. –2012. –№ 1. –33-37 б.
- [5] Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.:Химия, 1975. - 360с.
- [6] Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М:Химия. 1967, -200 с.
- [7] Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд. иностр. лит., 1967. –444с.
- [8] Литтл Л. Инфракрасные спектры молекул. М.:Мир, 1969. 514 с.
- [9] Джумакаев К.Х., Май И.И., Джумадуллаева С.А и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2811.

REFERENCES

- [1] Ioffe B.V., Kuznetsov M.A., Potekhin A.A. Chemistry of organic derivatives of hydrazine. L.: Khimiya, 1979. 224 p. (in Russ.).
- [2] Colla V. E., Berdinsky I.S. Pharmacology and Chemistry of derivatives of hydrazine. Josphkar-Ola: Mariyskiy book edition, 1976. 264 p. (in Russ.).
- [3] Patent № 174115 Hungary . Methods for producing 3,5- dioksosalicylic acid. Toht G., Kallay U., Tomas E.G. Issue Date: 15.04.1980. (in Eng.).
- [4] 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 National Academy of Science of the Republic of Kazakhstan*. **2012**. 1, 33-37 (in Kaz.).

- [5] 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.).
- [6] Korenman I.M. Photometric analysis. Methods of definition of organic compounds. M.:Khimiya, 1975. 360 p. (in Russ.).
- [7] Yatsimirsky K.B. Kinetic methods of the analysis. Moscow: Khimiya, 1967. 200 p. (in Russ.).
- [8] Bellamy L. Infrared ranges of molecules. Moscow: Publishing house of foreign literature, 1967. 444s. (in Russ.).
- [9] Littl L. Infrared ranges of the adsorbed molecules. Moscow: Mir, 1969. 514 p. (in Russ.).
- [10] Dzhumakayev K.Kh., Mai I.I., Dzhumadullaeva S.A., et.al.. The adsorptive complexes the piridinkarbonic of acids and their amides with the active centers AV-17-8. *Journal of Physical Chemistry*. **1990**, 64, 10, 2811-2812 (in Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗИНОЛИЗА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

¹Джумадуллаева С.А., ²Басшов А.Б., ¹Алтынбекова М.О., ¹Абжалов Б.С.

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

²Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, АО, Алматы, Казахстан

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

Аннотация. В настоящей работе впервые рассмотрена кинетика реакции гидразинолиза салициловой кислоты в присутствии высокоосновного анионита АВ-17-8. Опыты проведены в статических условиях. Изучено влияние различных факторов (начальных концентраций салициловой кислоты и гидразингидрата, температуры) на скорость образования салицилгидразида. Установлен первый порядок реакции по салициловой кислоте и гидразингидрату. Наблюдаемые константы скорости реакции вычислены по кинетическому уравнению второго порядка. Значение энергии активации процесса, найденная из аррениуссовской зависимости составила 19,5 кДж/моль. На основании ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм гидразинолиза салициловой кислоты с участием активных центров анионита. Показано, что реакция протекает на поверхности анионита с образованием переходных комплексов, распадающихся с образованием гидразида и воды. Практическая ценность данной работы заключается в разработке эффективного способа получения гидразида салициловой кислоты.

Поступила 16.05.2016 г.