

Химия

УДК 541.128:[546.171.5+547.235]

С.А.ЖҰМАДІЛЛАЕВА, Ә.Б.БАЕШОВ, Д.С.САЙДАХМЕТОВА

БЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫНЫң ГЕТЕРОГЕНДІ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА ГИДРАЗИНОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫНЫң КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық казақ-турік университеті, Түркістан қ.

Бұл жұмыста алғаш рет бензой қышқылының гидразинолиз реакциясының кинетикасы анионит АВ-17-8(ОН) қатысында зерттелді. Реакцияның реті, активтендіру энергиясы анықталды. Кинетикалық және ИК-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде реакцияның механизмі жөнінде қорытынды жасалды.

Карбон қышқылдарының гидразидтері мен олардың туындылары халық шаруашылығының әртүрлі саласында физиологиялық активті заттар, мономерлер және жартылай өнімдер т.б заттар ретінде ауқымды қолданыска ие болғандықтан, қазіргі кезде оларды синтездеу әдістері зерттеушілердің назарын аударып жүр. Айталық, бензой қышқылының гидразиді (бензгидразид) өсімдіктер өсуін реттеуші зат ретінде қолданылады[1]. Алкил- және арилгидразидтер медициналық практикада қолданылады[2]. Гидразидтерді негізінен өздеріне сәйкес карбон қышқылдарынан және олардың туындыларынан синтездейді, ал бұл қосылыстар көмірсутекті шикізатты калий перманганатымен немесе азот қышқылымен сұйық фазада тотықтыру арқылы алынады.

Гидразидтерді алу үшін карбон қышқылы мен гидразингидратты катализатор қатысында тікелей әрекеттестіру әдістері келешекке арналған әдістер болып саналады. Соңғы кезде гетерогенді катализаторларды қолдану арқылы карбон қышқылдарынан практикалық жағынан маңызды гидразидтерді синтездеу өзекті мәселе болып табылады[3]. Бірақ бұл реакциялардың кинетикалық заңдылықтары мен механизмі осы күнге дейін жеткілікті зерттелінбеген.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты бензой қышқылынан бензгидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу және реакция механизмі жөнінде болжамдар жасау болып табылады.

Тәжірибелер статикалық жағдайларда жүргізіледі. Кері мұздатқышпен, механикалық арапастырғышпен және термометрмен жабдықталған көлемі 250 мл дөңгелек түпті колбаға бензой қышқылын, ауда кептірілген АВ -17 -8 (ОН) анионитін, гидразингидратты және суды алып, 2 сағат су моншасында 95⁰С температурада қыздыра отырып арапастырады. Осы уақыт ішінде реакциялық қоспадан әрбір 20 минут сайын сынама алып, оны талдайды. Реакцияның жылдамдығын бензгидразид мөлшерінің өзгеруіне қарай бақылайды. Бензгидразидті гравиметриялық және фотоколориметриялық әдістермен талдайды [4].

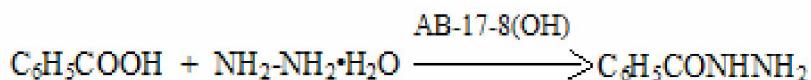
Процестің жүруіне температуралының эсері 338 – 368К интервалында зерттелінді, бензой қышқылының (С⁰БК) және гидразингидраттың (С⁰ГГ) концентрациялары сәйкесінше 0,51, 0,30, 0,10 және 0,81, 0,93, 1,06 моль/л интервалында өзгерілді. Реакцияның байқалатын жылдамдық константалары 2-ші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуімен келесі формула бойынша есептеледі[5]:

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

мұнда: a және b – бензой қышқылы және гидразингидраттың бастапқы концентрациялары (С⁰БК және С⁰ГГ); x – реакция өнімінің ағымдық концентрациясы (СБГ); k – реакцияның жылдамдық константасы.

Реакцияның активтендіру энергиясы (E_a) lgk – 1/T тәуелділігінің графигі бойынша есептеледі (осы түзудің көлбеу бұрышының тангенсі сандық жағынан E_a мәніне тең болады) [5].

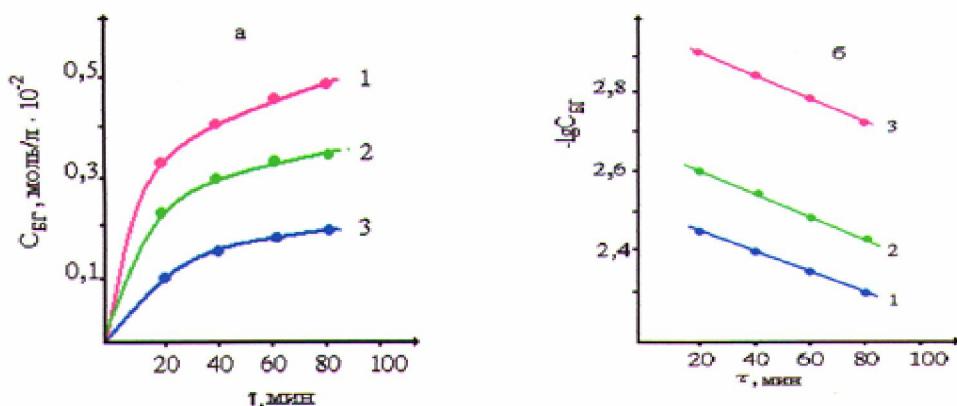
Зерттеулер жүргізілген жағдайларда бензой қышқылы мен гидразингидрат әрекеттесуінің негізгі өнімі бензгидразид болды.



Бензидразид

Бензой қышқылының әртүрлі бастапқы концентрациялары 0,10, 0,30, 0,51 моль/л кезінде бензидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 1-суретте көлтірілген. $\lg C_{БГ}$ – τ сызықты тәуелділігінің болуы реакцияның бензой қышқылы бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Бұл кезде реакцияның жылдамдық константаларының мәндері артады:

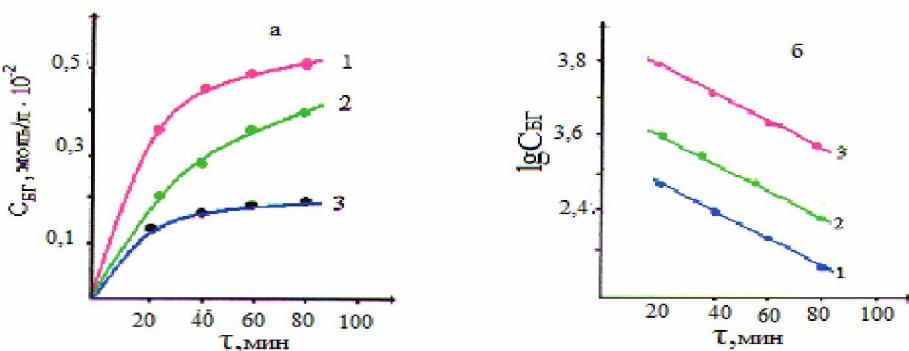
$$k_1 = 0,0025; k_2 = 0,0028; k_3 = 0,0029 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



1-сурет. Бензой қышқылының әртүрлі бастапқы концентрацияларында бензидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары $C^0_{БГ}$ 1 – 0,51, 2 – 0,30, 3 – 0,10 моль/л; $T = 368$ K

Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрациялары процестің өту жағдайына едәуір дәрежеде әсер етеді. Гидразингидраттың бастапқы концентрациялары 0,81, 0,93, 1,06 моль/л кезінде бензидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 2-суретте көлтірілген. $\lg C_{ГГ}$ – τ сызықты тәуелділігінің болуы реакцияның гидразингидрат бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Реакцияның жылдамдық константаларының мәндері гидразингидраттың бастапқы концентрациялары артқан сайын өседі:

$$k_1 = 0,0029; k_2 = 0,0030; k_3 = 0,0031 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



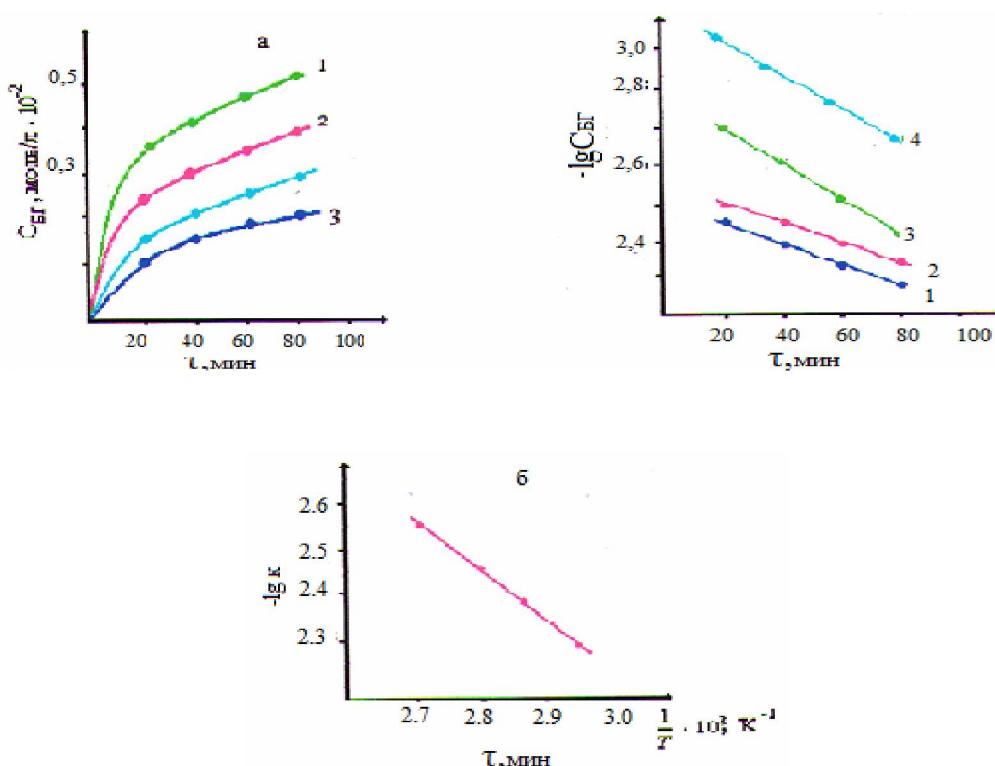
2-сурет. Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрацияларында бензидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары 1 – 0,81, 2 – 0,93, 3 – 1,06 моль/л; $T = 368$ K

Бензой қышқылынан бензидразидті синтездеу реакциясының әртүрлі температураларда алынған кинетикалық қисықтары 3-суретте көрсетілген. 338–368K интервалында процесс температурасының жоғарылауы реакцияның жылдамдық константаларының өсуіне әкеледі:

$$k_1 = 0,0029; k_2 = 0,0030; k_3 = 0,0041; k_4 = 0,0042 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Сонымен бензой қышқылынан бензидразидті синтездеу реакциясының жылдамдығын мына кинетикалық теңдеумен сипаттауға болады:

$$v = k \cdot C_{БГ} \cdot C_{ГГ}$$

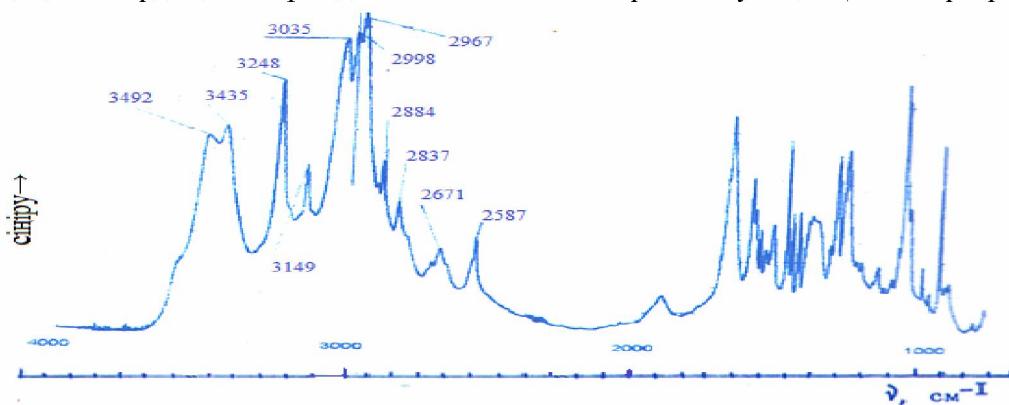


3-сурет. Эртүрлі температурада бензой қышқылынан бензидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары
а) 1 – 338 К, 2 – 348 К, 3 – 353 К, 4 – 368 К; C_{BK} – 0,51 моль/л; б) $\lg k$ – 1/T тәуелділігі

Зерттеліп отырған температуралар интервалында (338 – 368 К) Аррениус тәуелділігі бойынша анықталған активтендіру энергиясы 20,1 кДж/ моль (3б-сурет). Активтендіру энергиясының мұндай шамасы реакцияның диффузиялық облыста жүретіндігіне нұсқайды.

Алынған кинетикалық зерттеулер нәтижелері бойынша қарастырылып отырған реакцияның механизмі жөнінде болжамдар айтуға болады. Бензой қышқылынан бензидразидті AB-17-8(OH) аниониті қатысында гидразинолиздеуден алынған кинетикалық параметрлерге сүйене отырып: активтендіру энергиясының төмен мәні, бензой қышқылы және гидразингидрат бойынша реакцияның бірінші ретті болуы, реакцияның анионит бетінде циклі ауыспалы комплекстердің түзілуі арқылы концертті механизм бойынша жүретіндігіне нұсқайды[6].

Синтездеудің бастапқы заты ретінде бензой қышқылы, ал соңғы өнімі ретінде бензидразид алынғандықтан олардың таза күйіндегі және анионитпен әрекеттесуінің ИК – спектрлері зерттелді.

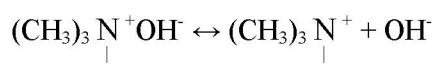


4-сурет. Бензидразидтің ИК – спектрі(4000 – 1000 cm^{-1} интервалында)

4-суретте бензидразидтің ИК – спектрінде 3436, 3492 cm^{-1} сініру жолақтары NH тобының валенттілік тербелісіне жатады. 1500 – 1200 cm^{-1} аумағында жиілігі 1330 және 1674 cm^{-1} қарқынды жолақтар байқалады. Олар C = O тобының валенттілік тербелісіне сәйкес келеді. Сонымен бірге

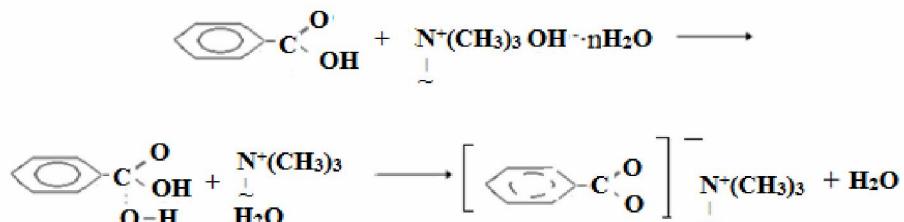
мұнда $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ сініру аумағындағы жолақтар бензол сақинасының скелетті тербелістеріне, $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ сініру аумағындағы жолақтар NH_2 тобының валенттілік тербелістеріне жатады. Жиілігі $1492, 1475$ және 1452 cm^{-1} қарқынды жолақтар N-H тобының деформациялық тербелістеріне жатады. Бензой қышқылының ИК-спектрінде C=O топтың валенттік тербелістерінің жолағы 1700 cm^{-1} , ал OH топтың деформациялық тербелістерінің сініру жолағы 940 cm^{-1} аймағында байқалады. Сонымен бастапқы зат БҚ және реакцияның соңғы өнімі бензидразидті ИК-спектроскопиялық әдіспен зерттегендегі олардың спектрлері стандартты заттардікіне сәйкес келетіндігі анықталды.

Бензой қышқылы гидразинолизінің механизмі қазіргі уақытқа дейін зерттелмеген. Әдебиеттік мәліметтерді [3] ескере отырып, AB-17-8(OH) аниониті бензой қышқылы қатысында гидразинолиз реакциясы гетерогенді катализ бойынша жүзеге асады деп болжауға болады және процестің жүруіне полимерлі-байланысқан төртіншілік аммоний және OH⁻ иондары жауапты болады.

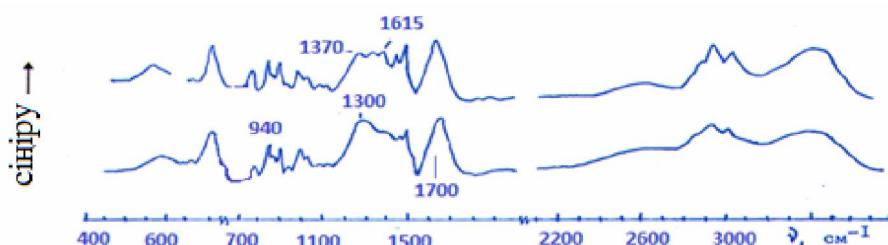


Сонымен қарама-қарсы иондар (OH⁻), сол сияқты полимерлі бекітілген төртіншілік аммоний иондары $[(\text{CH}_3)_3\underset{\sim}{\underset{\sim}{\text{N}}}^+]$ бастапқы зат (БҚ) молекуласымен әрекеттесіп, каталиптік орталық ретінде әрекет көрсете алады.

Карбон қышқылдарының анионит бетінде адсорбциялануы оның карбоксилат-анионына дейін гидролизденіуі арқылы жүреді.

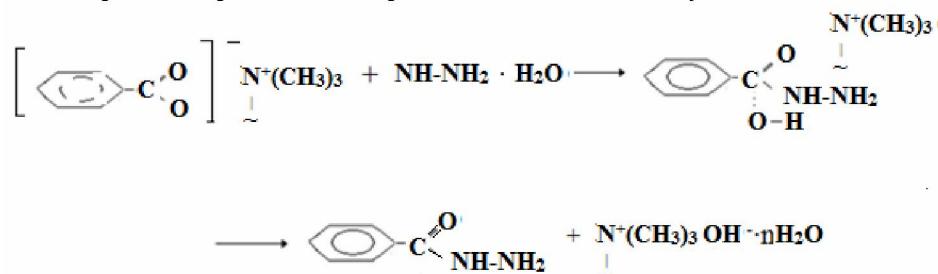


Бензой қышқылының анионитпен әрекеттесу өнімдерінің спектрінде жиілігі 1370 және 1615 cm^{-1} қарқынды жолақтар пайда болады. Оларды карбоксилат тобының COO⁻ симметриялық және симметриялық емес валенттік тербелістеріне жатқызуға болады және AB-17-8(OH) анионитінің



5-сурет. Бензой қышқылы мен оның OH-формадағы AB-17-8 анионитпен әрекеттесу өнімдерінің спектрі

бетінде түзілген карбоксилат-анион ары қарай гидразингидратпен әрекеттесіп, гидразид түзіледі және ол біртіндегі ерітіндіге десорбцияланады деп болжауға болады:



Сонымен алғашқы рет ионитті катализатор АВ-17-8(ОН) қатысында бензой қышқылынан гидразинолиздеу арқылы бензгидразидті синтездеу процесінің кинетикалық заңдылықтары зерттелінді, сонымен қатар реакция механизмі жөнінде болжамдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. 184с.
2. Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. Йошкар-Ола:Марийское кн. изд-во,1976. 264 с.
3. Джумадуллаева С.А. Синтез гидразидов и гидразонов пиридинкарбоновых кислот на основе цианпиридинов: Монография. Кентау: МКТУ, 2006. 90с.
4. Коренман И.М. Фотометрические анализы. Методы определения органических соединений. М.:Химия,1975. 360 с.
5. Яцимирук К.Б. Кинетические методы анализа. М.:Химия, 1987. 200 с.
6. Джумакаев К.Х, Джумадуллаева С.А. и др. //Докл. АН СССР., 1991. Т. 317, №6, С.1405- 1408.

Жумадиллаева С.А., Баешов А.Б., Сайдахметова Д.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЗИНАЛИЗА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Впервые исследована кинетика реакции гидразинолиза бензойной кислоты в присутствии анионита АВ-17-8(ОН). Установлены порядок реакции и энергия активации процесса. На основании кинетических и ИК-спектроскопических данных сделаны выводы относительно механизма реакции.

Zhumadillayeva S.A., Bayeshov A.B., Saidakhmetova D.S.

RESEARCH OF KINETICS REACTIONS OF HYDRAZINOLYSIS BENZOIC ACIDS AT PRESENCE OF THE HETEROGENEOUS CATALYST

This article deals with the first time it is investigated reactions kinetics of hidrazinolize of benzoic acids at presence AB-17-8 (OH) anionite. The reaction order, energy of activation of process are established. On the basis of the kinetic and infrared asymptotics-spectroscopic data conclusions concerning the reaction mechanism are drawn.