

УДК 541.128:546.171:5547.235

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРАЗИНОЛИЗА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. С. А. Джумадуллаева*, А. Б. Баешов

*Международный казахско-турецкий университет имени Х.А. Ясауи,
пр. Б. Саттарханова 29, Туркестан, 161200 Казахстан
e-mail: sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz

Поступило в Редакцию 7 июня 2018 г.

После доработки 7 июня 2018 г.

Принято к печати 15 июня 2018 г.

Впервые изучены кинетика и механизм реакции гидразинолиза олеиновой кислоты в присутствии высокоосновного анионита АВ-17-8. Установлен первый порядок реакции по олеиновой кислоте и гидразингидрату. Найдены значения энергии и энтропии активации процесса. На основе кинетического и ИК-спектроскопического методов предложен вероятный механизм реакции с участием фиксированного катиона смолы.

Ключевые слова: гидразинолиз, олеиновая кислота, анионит, гидразиды

DOI: 10.1134/S0044460X19020033

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекают гидразиды ненасыщенных карбоновых кислот и их производные (кетогидразоны, тиосемикарбазиды, оксадиазолы, триазолы), которые являются физиологически активными веществами широкого спектра действия, а также применяются для производства полимеров, стабилизаторов и красок [1, 2]. Так например, гидразиды олеиновой, линолевой, линоленовой кислот используются в качестве антибактериальных, противогрибковых, антигельминтных средств, фунгицидов, хелатообразующих агентов, а также ингибиторов коррозии металлов [3, 4].

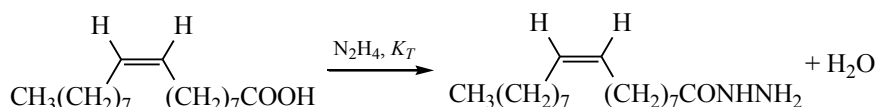
В связи с этим большое внимание уделено изучению методов их синтеза, особенно реакции гидразинолиза ненасыщенных кислот и их сложных эфиров. В работе [4] синтез гидразидов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот осуществлен из соответствующих метиловых эфиров в атмосфере азота в течение 3–4 ч в среде абсолютного спирта. Другим способом получения этих соединений является ферментативный гидразинолиз метиловых эфиров кислот с использованием фермента липазы в водно-спиртовой среде при температуре 40°C [3]. Недостатками этих

процессов являются невысокий выход гидразидов (70–75%), низкая селективность процесса, трудность выделения целевого продукта из катализаторов, а также необходимость выращивания микроорганизмов.

Применение полимерных ионитных катализаторов в процессе гидразинолиза карбоновых кислот является перспективным методом синтеза гидразидов ненасыщенных карбоновых кислот. Использование ионитов позволяет проводить процесс в более мягких условиях, предотвращает нежелательные реакции, обеспечивает значительное повышение выхода целевых продуктов. Однако механизм реакции гидразинолиза до сих пор не изучен [5].

В настоящей работе на примере реакции олеиновой кислоты с водным гидразином на анионите АВ-17-8 впервые изучен механизм гидразинолиза ненасыщенных карбоновых кислот в присутствии ионитов с привлечением кинетического и ИК-спектроскопического методов. Нами установлено, что в присутствии анионита АВ-17-8 в ОН-форме олеиновая кислота достаточно легко реагирует с гидразингидратом с образованием олеингидразида (схема 1). При массовом

Схема 1.



соотношении олеиновая кислота:гидразингидрат: катионит: H_2O = 1:0.72:2:32 при температуре 90°C и продолжительности реакции 2 ч выход олеингидразида составил 85%.

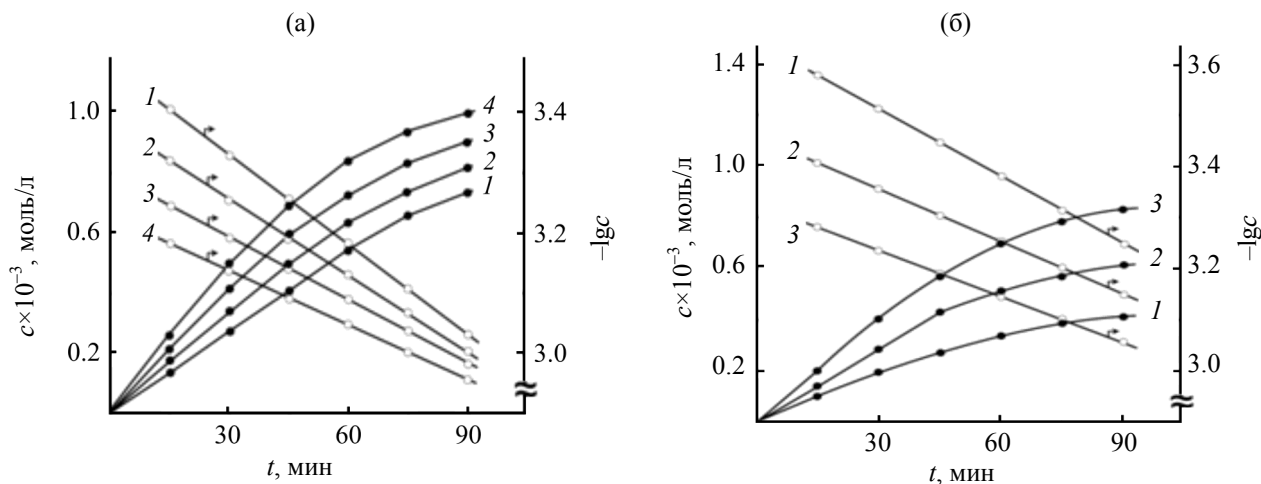
На рисунке приведена зависимость концентрации олеингидразида от времени при различных температурах. Константы скорости реакции при $60, 70, 80$ и 90°C равны $2.8 \times 10^{-3}, 3.3 \times 10^{-3}, 4.0 \times 10^{-3}, 4.7 \times 10^{-3}$ л/(моль·мин) соответственно. Энергия активации, найденная из аррениусовской зависимости, составляет 77.86 кДж/моль. Энтропия активации, рассчитанная по методу, описанному в работе [6], равна -146.6 Дж/(моль·К).

Изменение начальной концентрации олеиновой кислоты в изученных пределах не влияет на константу скорости, которая при $c_0 = 0.41, 0.62$, и 0.84 моль/л составила 3.8×10^{-3} л/(моль·мин). Линейный характер зависимости $\lg c - t$ свидетельствует о том, что реакция имеет первый порядок по субстрату – олеиновой кислоте (см. рисунок). Аналогично установлен первый порядок реакции по второму компоненту – гидразингидрату. Для начальной концентрации гидразингидрата $c'_0 = 0.83, 1.04$ и 1.25 моль/л при $c_0 = 2.86$ моль/л значение констант скорости составило 4.0×10^{-3} л/(моль·мин).

Исходя из кинетических параметров, низкого значения энергии активации, высокой отрицательной энтропии активации, первого порядка по

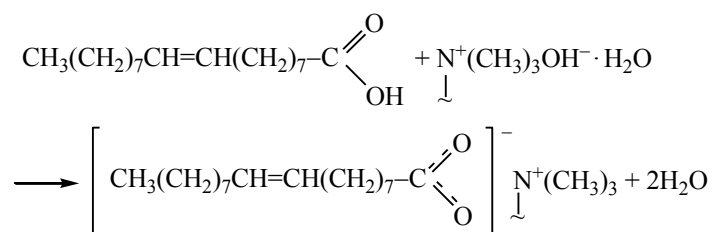
олеиновой кислоте и гидразингидрату можно предположить, что реакция протекает через образование поверхностных циклических переходных комплексов. Аналогичные кинетические доказательства в пользу образования циклических комплексов на поверхности раздела фаз установлены при изучении реакции алкилирования различных кетонов пренилхлоридом в присутствии катализаторов – четвертичных алкиламмониевых солей [7], при оксихлорировании углеводородов в присутствии силикагеля [8], при гидратации изоникотинитрила на анионите АВ-17-8 в ОН-форме [9].

Приведенные кинетические данные согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований. На основании литературных данных [10, 11] можно предположить, что реакция гидраинолиза олеиновой кислоты в присутствии ионообменной смолы АВ-17-8 (ОН) осуществляется по гетерогенно-каталитическому механизму, где за протекание процесса отвечают полимерно-связанные четвертичные ионы аммония и гидроксид-ионы $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$. В ИК спектре реакционной массы при взаимодействии олеиновой кислоты с анионом АВ-17-8 (ОН) отсутствуют очень интенсивная полоса валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ при 1710 см^{-1} и полоса поглощения при 940 см^{-1} , относящаяся к неплоскостному деформационному колебанию ОН-группы. На фоне



Кинетика гидраинолиза олеиновой кислоты на анионите АВ-17-8 (а) при $c_0 = 0.62 \text{ М.}$, $c'_0 = 1.25 \text{ М.}$, $[\text{КТ}] = 2 \text{ г/г}$ олеиновой кислоты и температуре 60 (1), 70 (2), 80 (3), 90°C (4); (б) при 90°C , $c'_0 = 2.4 \text{ М.}$ и $c_0 = 0.41$ (1), 0.62 (2), 0.84 М. (3).

Схема 2.



собственных полос анионита появляются интенсивные полосы при 1370 и 1620 cm^{-1} , соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы COO^- [11], которые становятся противоionsами фиксированного катиона смолы.

Следовательно, взаимодействие олеиновой кислоты с активными центрами анионита можно представить схемой 2.

Согласно работе [5], можно предположить, что комплекс карбоксилат-аниона с катализатором распадается под действием гидразина из объема с образованием целевого гидразида и регенерацией активного центра (схема 3).

Следовательно, можно полагать, что в условиях гетерогенного катализа процесс, по-видимому, осуществляется с образованием промежуточного циклического переходного состояния на поверхности анионита АВ-17-8 (ОН), который быстро превращается в продукты реакции.

Таким образом, впервые изучены кинетика и механизм гидразинолиза олеиновой кислоты в присутствии гетерогенного катализатора анионита АВ-17-8 (ОН). Установлен второй порядок реакции по субстратам. В интервале температур 60–90°C определены значения энергии и энтропии активации процесса. На основании кинетических и ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм реакции через образование поверхностных циклических комплексов.

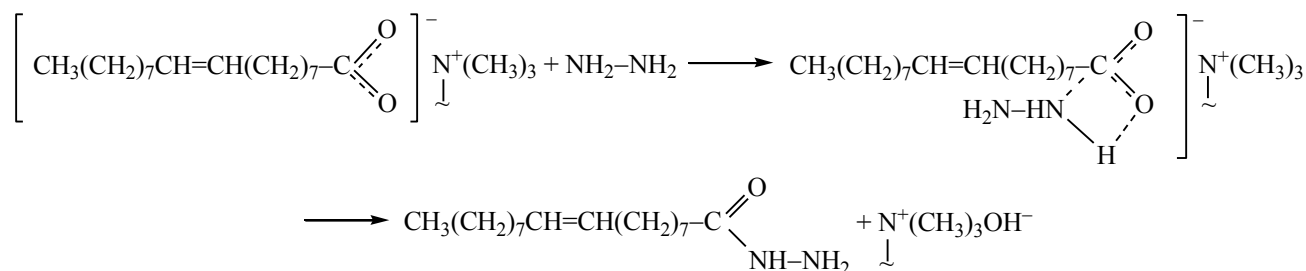
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ олеингидразида осуществляли фотокolorиметрическим методом на приборе Флюорат-02-5М (Люмэкс, Россия) [12]. Методика ИК-спектроскопических исследований приведена в работе [13]. ИК спектры записывали на спектрометре Impact-410 (Melles Griot, США) в области 400–4000 cm^{-1} .

Методика эксперимента. Опыты проводили в статической системе в термостатированном стеклянном реакторе объемом 250 мл, снабженном механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Реакционную смесь, состоящую из 1 г (0.0034 моль) олеиновой кислоты, 0.72 г (0.0144 моль) гидразингидрата, 32 г (1.778 моль) воды и 2 г воздушно-сухого ионита нагревали при перемешивании на водяной бане 2 ч при температуре 60–90°C. После внесения реагентов фиксировали время, из реакционной смеси отбирали пробы и анализировали. По окончании реакции водную фракцию отделяли и упаривали досуха. Сухой остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили гидразид олеиновой кислоты с т. пл. 38–39°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1699 (C=O), 1637 (CH=CH), 3289, 3326, 3451 (N–H), 2848, 2915, 2957 (C–H), 1100 (C–N), 980 (N–N). Найдено, %: C 72.94; H 12.18; N 9.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 72.97; H 12.16; N 9.46.

Предварительно была изучена зависимость скорости реакции от интенсивности пере-

Схема 3.



мешивания реакционной смеси и от размера зерна анионита. Было установлено, что при скорости перемешивания 700 об/мин и размерах зерна 0.1–0.2 мм отсутствует внутренняя и внешняя диффузия, т. е. реакция протекает в кинетической области. За скоростью реакции следили по накоплению гидразида олеиновой кислоты. Наблюдаемые константы скорости (k) вычисляли по кинетическому уравнению второго порядка.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toliwal C., Jadav K., Patel K. // *Indian J. Pharm. Sci.* 2009. Vol. 71. N 2. P. 144. doi 10.4103/0250-474X.54282
2. Yousef E.A., Zaki M.E., Megahed M.G. // *Heterocycl. Commun.* 2003. N 9. P. 293. doi 10.1515/HSC.2003.9.3.293
3. Kinhiat G.M., Rao B.G., Rao C.V.N. // *Anstrichmittel.* 1970. Vol. 72. N 3. P. 165.
4. Chrissie A.C., James A.K., Neil P.J.P. // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 2012. doi 10.1039/C0GC00372G
5. Джумадуллаева С.А., Баешов А.Б. // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. С. 26; *Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. // Kinetics and Catalysis.* 2017. Vol. 58. N 1. P. 24. doi 10.1134/S0023158417010025
6. Яцимирский К.Б. *Кинетические методы анализа.* М.: Химия, 1967. 200 с.
7. Юфит С.С., Есикова А.И., Данилова О.И. // *Докл. АН СССР.* 1987. Т.295. № 3. С. 621.
8. Чалабиев Ч.А., Ахвердиев И.Р., Салахов М.С., Колесников И.М. // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 2. С. 345.
9. Джумакаев К.Х., Джумадуллаева С.А., Май И.И., Махметов Е.Х., Мулдахметов З.М. // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 317. № 6. С. 1405.
10. Джумакаев К.Х., Аяпбергенов К.А., Май И.И., Джумадуллаева С.А. // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 2. С. 488.
11. Джумакаев К.Х., Май И.И., Джумадуллаева С.А., Койкаранова М.С. // *ЖФХ.* 1990. Т. 64. № 9. С. 2811.
12. Коренман И.М. *Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений.* М.: Химия, 1975. 360 с.
13. Лумтл Л. *Инфракрасные спектры молекул.* М.: Мир, 1969. 514 с.

Study of Kinetics and Mechanism of Heterogenous Catalytic Hydrazinolysis of Oleic Acid

S. A. Dzhumadullaeva* and A. B. Baeshov

Kh. A. Yassawi International Kazakh-Turkish University, pr. B. Sattarkhanova 29, Turkestan, 161200 Kazakhstan

* e-mail: sveta.jumadullaeva@ayu.edu.kz

Received June 7, 2018; revised June 7, 2018; accepted June 15, 2018

Kinetics and mechanism of the hydrazinolysis of oleic acid in the presence of a highly basic anion exchanger AV-17-8 were studied for the first time. The first reaction order was found. The values of activation energy and entropy of the process were found. A plausible reaction mechanism involving a fixed resin cation was proposed based on the kinetics and IR spectroscopy data.

Keywords: hydrazinolysis, oleic acid, exchange resin anion, hydrazides