

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай,
катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

2 (440)

MARCH – APRIL 2020

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі
М.Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.).

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК
М.Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф., академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M.Zh. Zhurinov

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty).

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010.

Periodicity: 6 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.23>

Volume 2, Number 440 (2020), 56 – 61

UDC 541.128: [546.171.5+547.235]

IRSTI 31.15.33

S.A. Dzhumadullaeva¹, A.B. Bayeshov², A.V. Kolesnikov³

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

²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky, Almaty Kazakhstan;

³JSC D.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

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

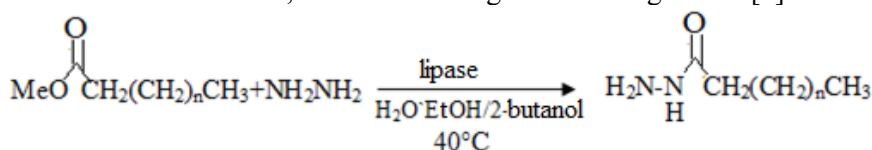
STUDY OF THE CATALYTIC HYDRAZINOLYSIS OF HIGHER FATTY ACIDS

Abstract. In this work, the reaction of hydrazinolysis of higher fatty acid in the presence of an ionite catalyst is considered for the first time. Synthetic commodity anion exchange resin AB-17-8 was used as a catalyst. Before use, the anionite was converted to OH-form and its exchange capacity was determined. The experiments were made in the static conditions in a glass reactor with mixing of the reaction mixture. The reaction of palmitic acid with hydrazine yielded the corresponding hydrazide. The influence of various factors (quantity of hydrazine hydrate, catalyst, butyl alcohol, temperature, reaction duration) on the formation of palmitic acid hydrazide was studied. It is shown that with an increase in the amount of hydrazine hydrate in the initial mixture from 2.0 to 2.52 g per gram of palmitic acid, the yield of hydrazide increases, and further increase in the concentration of this reagent leads to a decrease in the selectivity of the process, due to the occurrence of side condensation reactions. Increasing the amount of catalyst from 2 to 3 g per gram of palmitic acid leads to an increase in the yield of hydrazide. It reveals optimum conditions of synthesis under which the most palmitic hydrazide yield made 90%. The analysis of the initial substances and the reaction product was carried out using the photocolometric method. As a result, the IR spectroscopic researches of the mechanism of hydrazinolysis reaction of the palmitic acid with active centers of anion-exchange. It is shown that the reaction proceeds with the formation of transition complexes on the surface of the anion exchange resin. The practical value of this work is to develop an effective method of palmitic acid hydrazide preparation.

Keywords: palmitic acid, hydrazine, hydrazide, catalyst.

Introduction. Higher fatty acid hydrazides and their derivatives are widely used in medical practice, in various sectors of the national economy [1-4]. For example, hydrazides of oleic, linoleic, linolenic and palmitic acids have been used as antibacterial, anti-fungal, and anthelmintic drugs, fungicides, chelating agents, and metal corrosion inhibitors [5,6].

There are various methods of obtaining hydrazides of higher fatty acids [6]. For example, the most promising way to produce hydrazides is the hydrazinolysis of esters, mainly methyl or ethyl esters of the corresponding carboxylic acids, when heated in a solvent medium. Hydrazides of oleic, linoleic, and linolenic acids have been prepared from the corresponding methyl esters under argon within 3–4 h in anhydrous alcohol [6]. Another method of synthesis of these compounds is enzymatic hydrazinolysis of methyl esters with lipase in an aqueous-alcoholic medium at 40°C [5]. The drawbacks of this method are mediocre yield of the hydrazides (70–75%), poor selectivity of the process, sophisticated isolation of the target product from the reaction mixture, and the need to grow microorganisms [5].



In addition, methods are known based on the thermal decomposition of carboxylic acid salts with hydrazine [7]. The disadvantage of these methods is that, along with the main product, are obtained incommensurate amounts of impurities - 1,2-diacylhydrazines and cyclic compounds. The yield of the main product (hydrazide) is increased, in particular, by azeotropic distillation of water. Also known is a method of producing hydrazides by thermal decomposition of salts of carboxylic acids with hydrazine hydrate, including mixing carboxylic acid and hydrazine hydrate in a molar ratio of CA: HH = 1: 1.2, heating under reflux in the presence of butanol, active aluminum oxide and benzene, distilling water as an azeotrope at a temperature of 95 °C for 2-8 hours, filtering the melt of the reaction mixture, crystallization, washing and drying the product in vacuum [8]. The yield of hydrazides is 80-95%.

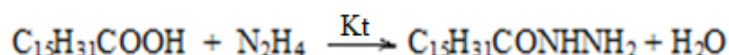
The disadvantage of this method is that it is suitable for obtaining only hydrazides of lower carboxylic aliphatic acids with the radicals R = CH₃, i-C₃H₇. In addition, this method uses solvents that deteriorate the organoleptic properties of the product, which requires additional purification of the target product.

At present, the synthesis of carboxylic acids and their derivatives using heterogeneous catalysts - ionites is the most promising method [8-10]. In this regard, the synthesis of practically important higher fatty acid hydrazides in the presence of heterogeneous catalysts is an important task.

The purpose of this study is to investigate the hydrazinolysis of palmitic acid in the presence of the anion-exchanger AV-17-8 in the OH-form.

Experimental part. Experiments are carried out in static conditions. In a three-neck round-bottom flask with a capacity of 250 ml, equipped with a mechanical stirrer, a thermometer and a reflux condenser, 1 g (0.0039 mol) of palmitic acid, 2.52 g (0.0504 mol) of hydrazine hydrate, 3 g of anion exchanger AV-17-8 in OH -form, 8 g (0.44 mol) of water are introduced. The reaction mixture is heated on a water bath, stirring for 3 hours at a temperature of 95°C. After this time, the mixture is cooled and the anion-exchanger is filtered off from the liquid part, washed with 30 ml of water. The water is distilled off from the solution, the remaining solid residue is dried at 60°C. The analysis of palmitic acid hydrazide is carried out by the photocolometric method. The melting point of hydrazide is 150-152°C. The IR spectra of the starting materials and reaction products are taken on "Impact 410" spectrometer (USA).

Results and discussion. Palmitic acid hydrazinolysis was investigated in the presence of anion exchanger AV-17-8 in the OH-form.



Under the conditions studied, the main product of the interaction of palmitic acid with hydrazine hydrate is palmitic hydrazide. The influence of various factors (the amount of hydrazine hydrate and anion-exchanger, temperature and duration of the reaction) on the formation of hydrazide are given in the table. During hydrazinolysis of palmitic acid, the optimum process conditions are the mass ratio palmitic acid: hydrazine hydrate : water: anion-exchanger = 1:2.52:8:3, temperature of 95°C, 3 hours of reaction time, while the hydrazide yield amounted to 90%.

Table 1- Palmitic acid hydrazinolysis (palmitic acid mass is 1 g)

hydrazine hydrate, g	anion exchanger, g	water, g	reaction time, hours	temperature, °C	the hydrazide yield, %
3,86	2	8	3	95	47
3,20	2	8	4	95	64
2,52	2	8	3	95	82
2,52	3	8	3	95	90
2,00	3	8	3	95	45
2,52	3	10	3	95	87
2,52	3	12	3	95	86
2,52	3	8	3	80	53

In the infrared spectrum of palmitic hydrazide, absorption bands of valence vibrations are observed in the region of 1641, 1706 cm⁻¹ (C = O), 2959, 2927, 2849 cm⁻¹ (CH₂, CH₃), 1274- 1094 cm⁻¹ (C - C), 3433, 3220 cm⁻¹ (NH) groups, as well as deformation vibrations in the region of 1509 cm⁻¹ (NH) groups.

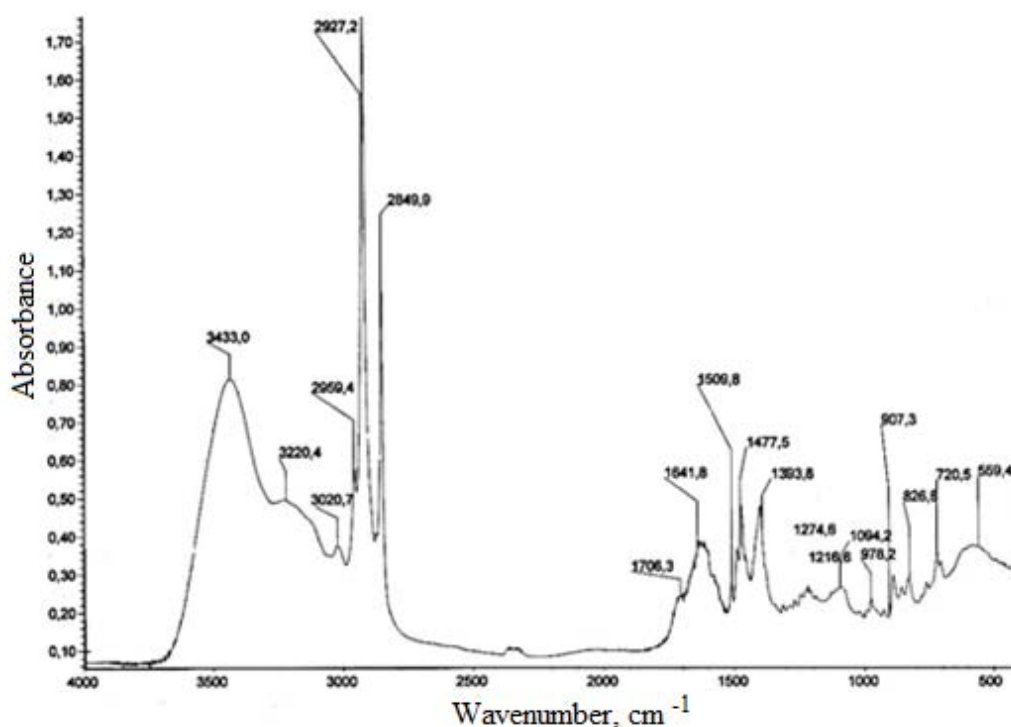
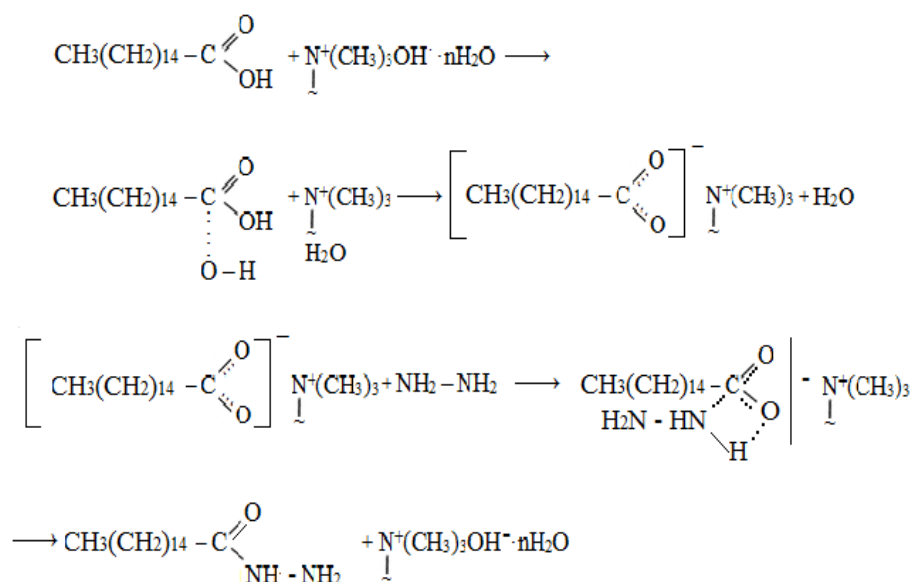


Figure - IR spectrum of palmitic acid hydrazide

The mechanism of hydrazinolysis of higher fatty acids is still not well understood. According to [11-20], it can be assumed that hydrazinolysis of oleic acid in the presence of an ion exchange resin AV-17-8 (OH) is carried out by heterogeneous catalysis and the active centers of the anion exchanger are polymer-bound quaternary ammonium ions and hydroxyl ions. During the adsorption of palmitic acid on the anion-exchange resin, an intermediate complex is formed, which then interacts with hydrazine to form hydrazide and regenerate the active centers of the ion exchanger.



Conclusion. Thus, we first studied the hydrazinolysis of higher fatty acids using the example of palmitic acid in the presence of AV-17-8 (OH) anion exchanger, found the optimal process conditions and made conclusions regarding the reaction mechanism.

С.А. Жұмаділлаева¹, Ә.Б. Башов², А.В. Колесников³

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

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

³Д.И. Менделеева атындағы Ресей химия - технологиялық университетінің технопаркі, Москва, Ресей

ЖОҒАРЫ МАЙЛЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ КАТАЛИТТІК ГИДРАЗИНОЛИЗІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жоғары майлы қышқылдардың гидразидтері және олардың туындылары медициналық практикада, халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Айталық, мысалы, олеин, линол, линолен және пальмитин қышқылдарының гидразидтері антибактериалды, вирусқа қарсы, антигельминтті агенттер, фунгицидтер, хелат түзуші агенттер, сонымен қатар полимерлер, тұрақ-тандырғыштар мен бояулар өндірісі үшін қолданылады.

Жоғары майлы қышқылдардың гидразидтерін алудың әртүрлі әдістері белгілі. Мысалы, гидразидтерді алудың анағұрлым қолайлы әдісіне күрделі эфирлердің гидразинолизі, әсіресе жоғары майлы қышқылдардың метилді немесе этилді эфирлерін еріткіште қыздыру әдісі жатады.

Сонымен қатар олеин, линол, линолен және пальмитин қышқылдарының гидразидтерін синтездеуді өздеріне сәйкес метилді эфирлерді қолданып, азот атмосферасында 3-4 сағат бойы абсолюттік спирт ортасында жүзеге асырады. Сондай-ақ, карбон қышқылдарының тұздарын гидразинмен термиялық ыдыратуға негізделген әдістер де белгілі. Бұл әдістердің кемшілігіне негізгі өніммен (гидразидпен) бірге көп мөлшерде 1,2-диацилгидразиндердің және циклды қосылыстардың қоспалары түзілетіндігі жатады. Гидразидтерді алудың келесі әдісі бойынша карбон қышқылдарының тұздарын гидразингидратпен 1:1,2 мольдік қатынасында кері мұздатқышпен бутанол, активті алюминий оксиді және бензол қатысында қыздырып, 95°C температурада 2-8 сағат бойы азеотроп түрінде суды айдап, реакциялық қоспаның қатты бөлігін сүзіп, оны қайта кристалдайды, шаяды және вакуумде кептіреді. Гидразидтер шығымы 80-95%.

Қазіргі кезде карбон қышқылдары және олардың туындыларын гетерогенді катализаторларды иониттерді қолдану арқылы синтездеу анағұрлым болашағы бар әдіске жатады. Осыған байланысты практикалық жағынан маңызды жоғары карбон қышқылдарының гидразидтерін гетерогенді катализаторлар қатысында синтездеу өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыста алғаш рет жоғары майлы қышқылдардың гидразинолиз реакциясы ионитті катализатор қатысында қарастырылды. Катализатор ретінде тауарлы синтетикалық анион алмастырғыш шайыр АВ-17-8 қолданылды. Қолданар алдында анионит ОН-формаға көшірілді және оның алмасу сыйымдылығы анықталды. Тәжірибелер статикалық жағдайда шыны реакторда реакциялық қоспаны араластыру арқылы жүргізілді. Пальмитин қышқылының гидразинмен реакциясы арқылы оған сәйкес гидразид алынды. Пальмитин қышқылы гидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидраттың, катализатордың, судың мөлшері, температура, реакция ұзақтығы) әсері зерттелді. Бастапқы қоспада 1 г пальмитин қышқылына алынған гидразингидраттың мөлшерін 2-2,52 грамға дейін арттырғанда гидразид шығымы жоғарылады, бұл реагенттің концентрациясын ары қарай арттыру кезінде жанама конденсация реакцияларының жүруіне байланысты процестің селективтілігінің төмендейтіндігі көрсетілді. 1 г пальмитин қышқылына есептелген катализатордың мөлшерін 2-3 грамға дейін арттырғанда гидразид шығымы жоғарылайтындығы анықталды. Синтездің оңтайлы жағдайларында пальмитин қышқылы гидразидінің шығымы 90 % болды. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде пальмитин қышқылының гидразинолиз реакциясы анионитті активті орталықтарының қатысуымен жүзеге асатын механизмді ұсынылды. Реакцияның анионит бетінде ауыспалы комплекстердің түзілуімен жүретіндігі көрсетілді. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы пальмитин қышқылының гидразидін алудың тиімді әдісін ойластыру болып табылады.

Түйін сөздер: пальмитин қышқылы, гидразин, гидразид, катализатор.

С.А. Джумадуллаева¹, А.Б. Башов², А.В. Колесников³

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжа Ахмеда Ясауи, Туркестан, Казахстан;

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

³Технопарк Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРАЗИНОЛИЗА ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Аннотация. Гидразиды высших жирных кислот и их производные находят широкое применение в медицинской практике, в различных отраслях народного хозяйства. Так, например, гидразиды олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой кислот используются в качестве антибактериальных, противогриб-

ковых, антигельминтных средств, фунгицидов, хелатообразующих агентов, а также применяются для производства полимеров, стабилизаторов и красок.

Существуют различные методы получения гидразидов высших жирных кислот. Например, наиболее удобным способом получения гидразидов является гидразиолиз сложных эфиров, преимущественно метиловых или этиловых эфиров соответствующих высших жирных кислот при нагревании в среде растворителя.

Синтез гидразидов олеиновой, линолевой, линоленовой и пальмитиновой кислот осуществляют также из соответствующих метиловых эфиров в атмосфере азота в течение 3-4 ч в среде абсолютного спирта. Кроме того, известны способы, основанные на термическом разложении солей карбоновых кислот с гидразином. Недостатком этих способов является то, что наряду с основным продуктом (гидразидом), получают несоответствующие количества примесей - 1,2-диацилгидразинов и циклических соединений. Выход основного продукта повышают, в частности, азеотропной отгонкой воды. Также известен способ получения гидразидов термическим разложением солей карбоновых кислот с гидразингидратом, включающий смешивание карбоновой кислоты и гидразингидрата в мольном соотношении 1:1,2, нагревание с обратным холодильником в присутствии бутанола, активной окиси алюминия и бензола, отгонку воды в виде азеотропа при температуре 95°C в течение 2-8 часов, фильтрацию расплава реакционной смеси, кристаллизацию, промывку и сушку продукта в вакууме. Выход гидразидов составляет 80-95%.

В настоящее время синтез карбоновых кислот и их производных с использованием гетерогенных катализаторов - ионитов является наиболее перспективным способом. В связи с этим синтез практически важных гидразидов высших жирных кислот в присутствии гетерогенных катализаторов является актуальной задачей.

В этой работе впервые рассмотрена реакция гидразиолиза высших жирных кислот в присутствии ионитного катализатора. В качестве катализатора использовали товарную синтетическую анионообменную смолу АВ-17-8. Перед использованием анионит переводили в ОН-форму и определяли его обменную емкость. Опыты проводили в статических условиях в стеклянном реакторе с перемешиванием реакционной смеси. Реакцией пальмитиновой кислоты с гидразином был получен соответствующий гидразид. Изучено влияние различных факторов (количества гидразингидрата, катализатора, воды, температуры, продолжительности реакции) на образование гидразида пальмитиновой кислоты. Показано, что с повышением количества гидразингидрата в исходной смеси от 2,0 до 2,52 г на грамм пальмитиновой кислоты выход гидразида возрастает, дальнейшее увеличение концентрации этого реагента приводит к снижению селективности процесса, за счет протекания побочных реакции конденсации. Повышение количества катализатора от 2 до 3 г на грамм пальмитиновой кислоты приводит к возрастанию выхода гидразида. В оптимальных условиях синтеза выход гидразида пальмитиновой кислоты составил 90 %. Анализ исходных веществ и продукта реакции проводили фотоколориметрическим методом. В результате ИК- спектроскопических исследований предложен механизм реакции гидразиолиза пальмитиновой кислоты с участием активных центров анионита. Показано, что реакция протекает с образованием переходных комплексов на поверхности анионита. Практическая значимость работы состоит в разработке наиболее эффективного способа получения гидразида пальмитиновой кислоты.

Ключевые слова: пальмитиновая кислота, гидразин, гидразид, катализатор.

Information about authors:

Dzhumadullaeva Sveta Absadykovna - candidate of chemical Sciences, Professor of the Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, E-mail: sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2673-2915>;

Bayeshov Abduali Bayeshovich - doctor of chemical Sciences, academic of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Institute of Fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V.Sokolsky, Almaty, E-mail: bayeshov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>;

Kolesnikov Artem Vladimirovich - candidate of technical Sciences, senior scientific researcher of JSC D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. E-mail: artkoles@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4586-6612>

REFERENCES

- [1] Ioffe B.V., Kuznetsov M.A., Potekhin A.A. (1979) Chemistry of organic derivatives of hydrazine [Khimiya organicheskikh proizvodnykh gidrazina]. L.: Himiya., 224 p. (in Russ.).
- [2] Colla V.E., Berdinsky I.S. (1976) Pharmacology and chemistry of derivatives of hydrazine [Farmakologiya i khimiya proizvodnykh gidrazina]. Joshkar-Ola: Mariyskiy book edition, 264 p. (in Russ.).
- [3] Toliwal C., Jadav K., Patel K. (2009) Synthesis and biological evaluation of fatty hydrazides of By-products of oil processing industry. Indian J. Pharm. Sci. . Vol. 71 (2). P. 144-149. doi: 10.4103/0250-474X.54282 (in Eng.).
- [4] Yousef E. A., Zaki M. E., Megahed M. G. (2003) Fatty acid hydrazides in organic synthesis. Heterocyclic Comm. N 9. P. 293-298 (in Eng.).
- [5] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2019) Study of kinetics and mechanism of heterogenous catalytic hydrazinolysis of oleic acid. Russ. J. Gen. Chem. Vol. 89, P. 190-193. doi: 10.1134/S1070363219020038 (in Eng.).

- [6] Chrissie A. C., James A.K., Neil P. J. P. (2010) Preparation of saturated and unsaturated fatty acid hydrazides and long chain C-glycoside ketohydrazones. *Green Chemistry*. Vol. 12. P. 2012-2018 (in Eng.).
- [7] Drozdetsky A.G., Radushev A.V., Turbin A.S., et. al. (2000) The method of obtaining hydrazides of aliphatic carboxylic acids and their mixtures [Sposob polucheniya gidrazidov alifaticheskikh karbonovykh kislot i ikh smesey]. Patent № 2147020. Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii] (in Russ.).
- [8] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B., Altynbekova M.O., Abzhalov B.S. (2018) Supramolecular complexes of ionites with organic substrates. *News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. Volume 2, Number 428 (2018), PP. 26-30. ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print). <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491>
- [9] Dzhumadullaeva S.A., Altynbekova M.O. (2013) A Mechanism for the Hydrazinolysis of Benzoic Acid in the Presence of Ion-exchange Catalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 787, (11), PP. 1943-1945 (in Eng.). <https://doi.org/10.1134/S0036024413110083> ISSN 0036-0244 (Print).
- [10] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2017) Ion-Exchange Resin Catalysts in the Liquid-Phase Hydrazinolysis of Cinnamic Acid. *Kinetics and Catalysis*. Vol. 58 (1). PP. 26-29 (in Eng.). (Print). <https://doi.org/10.1134/S0023158417010025>
- [11] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2017) Reaction of hydrazinolysis of oxalic acid at presence of sulfonic acid cation exchanger. *Reports of the News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan*. Volume. 6, Number 426, PP.87-91. ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print). <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1483>
- [12] Tsundel G. (1969) Hydration and intermolecular interaction. Investigation of polyelectrolytes by infrared spectroscopy [Gidra-tatsiya i mezhmolekulyarnoye vzoimodeystviye. Issledovaniye polielektrolitov metodom infrakrasnoy spektroskopii]. M.: Mir, 310 p. (in Russ.).
- [13] Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V. (1980) Infrared absorption spectra of ion-exchange materials [Infrakrasnyye spektry pogloshcheniya ionoobmennyykh materialov]. L.: Himiya, Leningradskoe otdelenie., 96 p. (in Russ.).
- [14] Gragerov I.P., Pogorelyy V.K., Franchuk I.F. (1978) Hydrogen connection and fast proton exchange [Vodorodnaya svyaz' i bystryy protonnyy obmen]. Kiev: Naukova Dumka, 215 p. (in Russ.).
- [15] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B. (2019) Study of the catalytic reaction of hydrazinolysis of aliphatic carboxylic acids. *News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. Volume 2, Number 434, P. 61–65. ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286(Print). <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.20>
- [16] Kiselev A.V., Lygin V.I. (1972) Infrared spectra of surface compounds and adsorbed substances [Infrakrasnyye spektry poverkhnostnykh soyedineniy i adsorbirovannykh veshchestv]. M.: Nauka, 459 p. (in Russ.).
- [17] Bellamy L. (1957) Infrared spectra of molecules [Infrakrasnyye spektry molekul]. M.: IL., 444 p. (in Russ.).
- [18] Librovič N.B., Mayorov V.D., Saveleva V.A. (1975) Ion $H_5O_2^+$ in vibrational spectra of aqueous solutions of strong acids [Ion $H_5O_2^+$ v kolebatel'nykh spektrakh vodnykh rastvorov sil'nykh kislot]. *Dokl. AN SSSR.* Vol. 225 (6). P. 1358-1360. (in Russ.).
- [19] Librovič N.B., Sakun V.P., Sokolov N.D. (1978) Vibrational spectrum of a hydrated proton [Kolebatel'nyy spektr gidratirovannogo protona]. *Teoret. and exper. Chemistry.* Vol. 14 (4). P. 435-446. (in Russ.).
- [20] Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zavyalova T.A. (1989) Infrared spectroscopy of ion-exchange materials [Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennyykh materialov]. Voronezh: Ed. VSU., 205 p. (in Russ.).

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Г. Б. Халидуллаева, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 29.03.2020.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10 п.л. Тираж 300. Заказ 2.