



UDK:544.547.26

Toxirjon ANVAROV,
SamTDU Farmatsevtik va toksikologik kimyo kafedrası
E-mail: tohiranvarov92@gmail.com
Qodir MURADOV,
SamDU Analitik kimyo kafedrası dotsenti, k.f.n
Dilafroz MURADOVA,
JizDPU Kimyo va uni o'qitish metodikasi kafedrası dotsenti PhD

SamDU dot. k.f.n I.M.Ergashev taqrizi asosida

OKTANITRIL SITEZI VA GX-MS ANALIZ

Annotatsiya

Olingan natija turli tarkibli mis saqlagan sanoat va laboratoriya sharoitida sintez qilingan katalizatorlar alifatik spirtlarning ammiak bilan ta'sirlashish reaksiyasida turli sharoitlarda sinab kurildi, olingan ma'lumotlar asosida jarayonning umumiy mexanizm sxemasi taklif etilib, boradigan reaksiyalar termodinamik jihatdan baholandi.

Kalit so'zlar: Alifatik spirtlar, ammiak, katalizator, nitril, xromatospektroskopiya, oktanitril.

СИНТЕЗ ОКТАНИТРИЛА И АНАЛИЗ GX-MS

Аннотация

Полученный результат заключался в том, что синтезированные в промышленных и лабораторных условиях катализаторы, содержащие разное содержание меди, были испытаны в разных условиях в реакции алифатических спиртов с аммиаком.

Ключевые слова: Алифатические спирты, аммиак, катализатор, нитрил, хроматография, октанитрил.

OCTANITRILE SYNTHESIS AND GX-MS ANALYSIS

Annotation

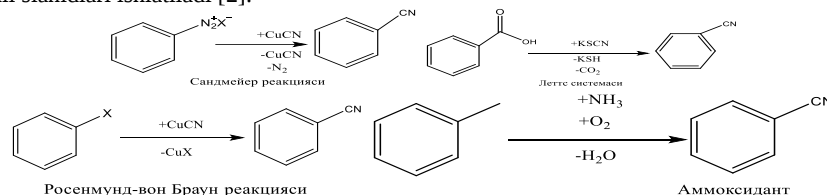
The obtained result was that catalysts synthesized in industrial and laboratory conditions containing copper with different contents were tested under different conditions in the reaction of aliphatic alcohols with ammonia.

Key words: Aliphatic alcohols, ammonia, catalyst, nitrile, chromatography, octanitrile.

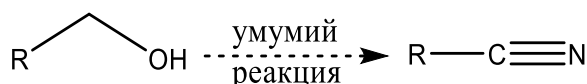
Kirish. Hozirgi vaqda dunyoning barcha rivojlangan mamlakatlarida alifatik va aromatik nitrillarning kerakli spirtlarning ammoksidirlash va sianlash reaksiyalari yordamida sintez qilishning yangi texnologiyalarini ishlab chiqarishga yo'naltirilgan tizimli tadqiqotlar olib borilmoqda. Nukleofil almashinish reaksiyasiga kirishish xossasiga ega bo'lgan nitrillar, sanoat miqyosida ko'pchilik azotsaqlagan atsiklik va geterosiklik birikmalar sintez qilishda boshlang'ich mahsulotlar sifatida ishlatilishi ularni sinteziga bo'lgan talabni oshiradi. Sintez usullardan iqtisodiy samarador usulni belgilashga alohida etibor qaratilmoqda.

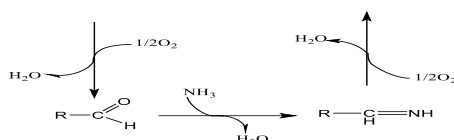
Mamlakatimizda iqtisodiyotning turli tarmoqlarida mahalliy homashyo asosidagi.

Sanoatda nitrillarni sintez qilishda ishlatiladigan boshlang'ich moddalar zaharli tabiatga ega. Misol uchun benzonitril sintez qilishda Sandmeyer va Rosenmund-von Braun [1]. Taklif qilingan reaksiyalarda azotning manbai sifatida asosan o'ta zaharli ishqoriy metall sianidlari ishlatiladi [2].



Zaharli chiqindilardan xolos bo'lish uchun nitrillar olishda oxirgi yillarda oldoxsim va amidlarni degidratsiya reaksiyalari qo'llanilmoqda [4]. Lekin bunday azot saqlagan substratlarni o'zini topish yoki sintez qilish katta muammo. Spirt yoki aldegidlarni to'g'ridan-to'g'ri ammiak bilan ta'sirlashib nitrillar hosil qilish reaksiyalari yuqorida keltirilganidek ekologik muammolarni keskin kamaytiradi. Nitrillarni katalitik sintez qilishda boshlang'ich moddalar sifatida neft kimyo sanoatining ko'p tonnali mahsulotlari hisoblangan birlamchi spirtlar va aldegidlarning ishlatilishi jarayonning tan narxini keskin pasayishiga olib keladi. Asosiy sabablardan biri, jarayon boradigan reaktorlarga nisbatan boshlang'ich moddalarning inertligi hisoblanadi lekin boshlang'ich vaqtlarda spirtlarning ammoksidirlash reaksiyasida oksidlovchi sifatida kaliyperoksidisulfat [8], marganes dioksid [9], tetrabutylammoniyning peroksidisulfati [10] va boshqalar [11] ishlatilgan. Reaksiya sharoitida oksidlovchilarning stexiometrik miqdoridan ko'p olinishi qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi. Nitrillar olinishni umumiy reaksiya tenglamasi.





Mizuno hamkorlari bilan [12-15] spirt va aldegidlarning bosim ostida Al_2O_3 sirt yuzasiga qoplangan $\text{Ru}(\text{OH})_x$ katalizatori yordamida spirtning nitrilga aylanish reaksiyasi o'rgangan. Ushbu reaksiyada oksidlovchi komponent sifatida havo ishlatgan. Bu jarayonda suv asosiy mahsulot hisoblanadi. $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatori organiklar barcha Ru ning birikmalari katalitik xossalari bo'yicha boshqa Ru birikmalaridan yuqori ekanligi isbotlandi. Spirtlar, aldegidlar va birlamchi aminlardan nitrillar olish reaksiyasi oksidlovchi ishtirokida amalga oshiriladi.

Tadqiqot ob'ekti va qo'llanilgan ushblar Tadqiqot obekti – oktanol-1, ammiak. Tadqiqot uchun oktanol-1 ning kimyoviy jihatdan toza (“chda”) markali 99,0% li (GOST 111-87-5 foydalanildi. Spirtning ammiak bilan sianlanish reaksiyasi gaz muhitida olib boriladi[16]. Shuning uchun bizlar asosan qattiq agregat holatga ega bo'lgan katalizatorlar olish bilan shug'ullandik.

Tajribalar sanoat [19-20] katalizatori NTK-4 ishtirokida oktil spirt va ammiak nisbati 1:1-1:6 intervalida olib borildi.

1-jadval.

Oktanol -1 spirtni ammiak bilan NTK-4 katalizator ishtirokida sianlashda temperaturaning ta'siri.(Oktanol -1 spirt va ammiak nisbati 1:3)

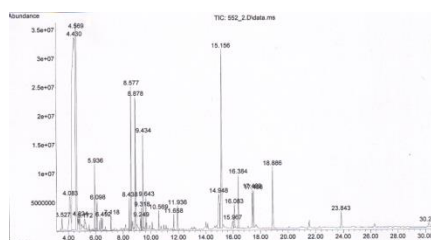
Sintez Temperaturasi, °С	Spirtning aylanish darajasi, %		Reaksiyaga kirishmagan spirt, %	Reaksiya unumdorligi, g/l.kat.soat
	Nitrilga	Qo'shimcha mahsulotga		
250	78,5	1,5	20,0	509,5
275	84,4	4,0	11,6	547,8
300	88,6	6,5	4,9	660,2
325	90	6	4,0	670,7
350	86,1	13,9	-	558,8
375	84,2	15,8	-	546,5
400	80,1	19,9	-	596,9

Ilmiy adabiyotlar tahlilidan ma'lumki, tarkibida mis oksidi saqlagan katalizatorlar, jumladan CNM-1 katalizatori C₂-C₁₂ turli alifatik va aromatik nitrillarni kerakli spirtlarni ammiak bilan sianlash reaksiyasida samarali katalizatorlar sifatida ishlatilganligi aniqlangan [21]. Mazkur holatni nazarda tutib, nitrillar sintezida ham tarkibida mis oksidi saqlagan turli katalizatorlar sinab ko'rildi.

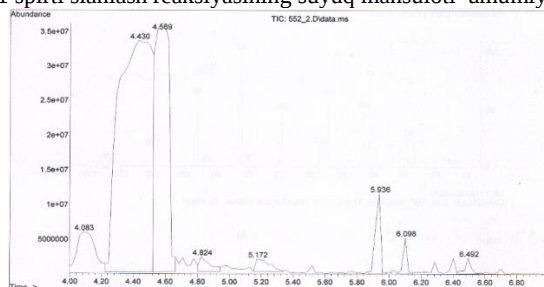
Buning uchun tarkibida mis oksidi saqlagan turli xil katalizatorlar cho'ktirish hamda shimdirish usulida sintez qilindi va jarayonda ularning katalitik faolligi sinab ko'ildi. Bundan tashqari ushbu tajribalarda Chirchiq shahrida "Elektroximprom" ishlab chiqarish korxonasida ishlab chiqarilgan va ishlab chiqarilayotgan 6 ta turli xil sanoat katalizatorlari xam sinovdan o'tkazildi.

Katalizatorlarning katalitik faolligini aniqlash maqsadidagi barcha tajribalar diametri 10mm va uzunligi 60mm bo'lgan kvars reaktorda olib borildi. Reaksiyaning suyuq maxsulotlari gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulida taxlil qilindi. Tajribalarda katalizator sifatida ishlatilgan moddalar sof xoldagi metall oksidlari yoki ma'lum massa nisbatida olingan aralashmasi ishlatildi. Moddalarning katalitik xossalari aniqlash maqsadida harorat 250-400°C, boshlang'ich moddalar bug'⁠-gaz aralashmasining hajmiy tezligi 675-775g/ml.kat.soat va spirt:ammiakning hajmiy nisbatlari 1:3 bulgan sharoitda maxsus tajribalar o'tkazildi.

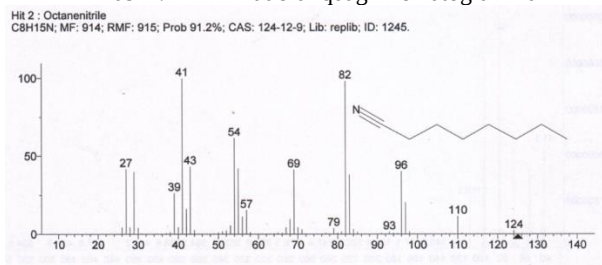
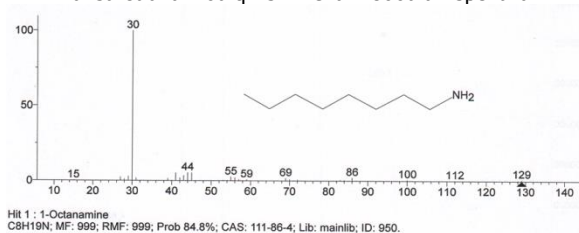
Olingan natijalar va ularning tahlili. Katalitik reaksiya mahsulotlari mass-spektrometrik detektor bilan jixozlangan zamonaviy yuqori samarali Agileht Technoiogiyes 7890BNetwork GC system gaz xromatografida komponentlarni ajratish uchun NR-5 ya'ni 5% fenil, 95% metilpolisiloksan bilan to'ldirilgan kapillyar kolonkada analiz qilindi. Kolonka uzunligi-30m, ichki diametri-0,25mm, turg'un faza qalinligi-0,10mkm. Gaz tashuvchi-geliy, uning kolonka orqali sarfi 25sm³/min. Kolonkaning temperatura rejimi-gradiyent,boshlang'ich temperatura 150°S dan 300°S gacha. Qizdirish tezligi 20°/min.Bug'latgich: oqimni bo'lish 6:1, temperatura 250°S yuboriladigan namuna hajmi 1 mkl. Detektor interfeysi temperaturasi 280°S. Detektor: kvadrano,mass-spektrometrik Agileht Technoiogiyes 7890BNetwork GC system ionlanish tipi: elektronli urish (70 eV), ion manbaining temperaturasi 230°S mass-spektrometrniki 150°S. Spektrlar 30-500 m/z oraliqda qayd etildi. Gazoxromatomass-spektrometrik ma'lumotlarni qayta ishlash uchun dasturiy ta'minot: Mass Hunter Qualitative Analysis Ver., B.06.00, Agilent Tech., NIST MS Serch 2.0 va mass-spektrlar kutubxonasi NIST 11(2011-yil 19-may).



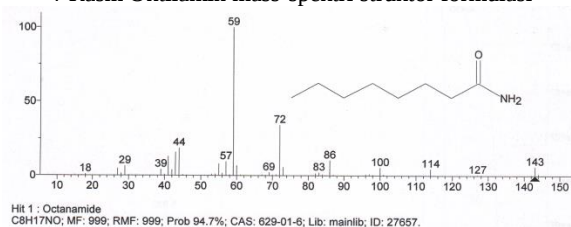
1-Rasm Oktanol-1 spirti sianlash reaksiyasining suyuq mahsuloti umumiy xromatogrammasi.



2-Rasm . 4-7 minut oraliqdagi xromatogramma

3-Rasm Oktanitril mass-spektri struktur formulasi
Mahsulot analizda qo'shimcha moddalar spektrlari

4-Rasm Oktilamin mass-spektri struktur formulasi



5-Rasm. Oktilamid mass-spektri struktur formulasi

Yuqorida keltirilgan Xromato-masspektroskopiya usulida olingan xromatogrammada analizida ko'zlangan modda mavjudligi kutubxonasi NIST 11 (2011-yil 19-may) isbotini topdi. Olingan GX-MS analiz natijalariga ko'ra reaksiya borish mexanizimini keltirib chiqildi.

1. $R-CH_2OH + NH_3 = R-CN + H_2O + 2H_2$
2. $R-CH_2OH + NH_3 = R-CH_2NH_2 + H_2O$
3. $R-CH_2NH_2 = R-CN + 2H_2$
4. $R-CH_2OH = R-CHO + H_2$
5. $R-CHO + NH_3 = R-CN + H_2O + H_2$
6. $2R-CH_2OH + N_2 = R-CH_3 + H_2O$
7. $2R-CH_2OH = R-CH_2-O-CH_2-R + H_2O$
8. $R-CH_2OH + NH_3 = R-C(O)NH_2 + H_2O$
9. $2R-CH_2OH = R-C(O)O-C-R_1 + H_2O$
10. $2NH_3 = N_2 + 3H_2$

Ta'kidlash kerakki, yuqorida keltirilgan moddalarning ko'pchiligi organik moddalar sinfiga mansub.

Xulosa. NTK-4 sanoat katalizatorining oktanol-1 spirtini ammiak bilan siyanlash reaksiyasida katalitik faolligi o'rganildi.

Xromato-masspektroskopiya usulida olingan xromatogramma analizida ko'zlangan modda mavjudligi GX-MS kutubxonasida isbotini topdi.

Oktil spirtini ammiak bilan siyanlash jarayonida NTK-4 sanoat katalizatori juda samarali ekanligi aniqlandi. Katalizatorning maksimal mahsuldorligi 670,7 g/l.kat. soat. butironitril tomonidan.

ADABIYOTLAR

1. Cai A., Yan W., Liu W. Aryl Radical activation of C–O bonds: copper-catalyzed deoxygenative difluoromethylation of alcohols //Journal of the American Chemical Society. – 2021. – T. 143. – №. 26. – S. 9952-9960.
2. Lindley J., Tetrahedron Report Number 163: Copper Assisted Nucleophilic Substitution of Aryl Halogen. Tetrahedron 1984, 40, 1433-1456.
3. Anbarasan P.; Schareina, T.; Beller M., Recent Developments and Perspectives in Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides: Synthesis of Benzonitriles. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 5049-67.
4. Yang S.H.; Chang S., Highly Efficient and Catalytic Conversion of Aldoximes to Nitriles. Org. Lett. 2001, 3, 4209-4211.
5. Ishihara K.; Furuya Y.; Yamamoto H., Rhenium(VII) Oxo Complexes as Extremely Active Catalysts in the Dehydration of Primary Amides and Aldoximes to Nitriles. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2983-2986.
6. Choi E; Lee C.; Na Y.; Chang S., [RuCl₂ (p-cymene)]₂ on Carbon: An Efficient, Selective, Reusable, and Environmentally Versatile Heterogeneous Catalyst. Org. Lett. 2002, 4, 2369-2371.
7. Yan P.; Batamack P.; Prakash G.K. S.; Olah G. A., Gallium(III) Triflate Catalyzed Dehydration of Aldoximes. Catal. Lett. 2005, 101, 141-143.
8. Yamaguchi K.; Fujiwara H.; Ogasawara Y.; Kotani M.; Mizuno N., A Tungsten–Tin Mixed Hydroxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Aldoximes to Nitriles. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3922-3925.

9. Yamazaki S.; Yamazaki Y., A Catalytic Synthesis of Nitriles from Aldehydes and Alcohols in the Presence of Aqueous Ammonia by Oxidation with $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Chem. Lett.* 1990, 19, 571-574.
10. McAllister G.D.; Wilfred C.D.; Taylor R. J. K., Tandem Oxidation Processes: The Direct Conversion of Activated Alcohols into Nitriles. *Synlett* 2002, 2002, 1291-1292.
11. Chen F.E., Li Y. Y., Xu M., & Jia H. Q. (1804). A simple and highly efficient one-pot synthesis of nitriles by nickel-catalyzed oxidation of primary alcohols with tetrabutylammonium peroxydisulfate. *Synthesis*, 1806.
12. Mori N., Togo H. Direct oxidative conversion of primary alcohols to nitriles using molecular iodine in ammonia water // *Synlett*. – 2005. – T. 2005. – №. 09. – S. 1456-1458.
13. Iida S.; Togo H., Direct Oxidative Conversion of Alcohols and Amines to Nitriles with Molecular Iodine and DIH in aq NH_3 . *Tetrahedron* 2007, 63, 8274-8281.
14. Oishi T., Yamaguchi K., Mizuno N. An efficient one-pot synthesis of nitriles from alcohols or aldehydes with NH_3 catalyzed by a supported ruthenium hydroxide // *Topics in Catalysis*. – 2010. – T. 53. – №. 7. – S. 479-486.
15. Preger Y.; Root T. W.; Stahl S. S., Platinum-Based Heterogeneous Catalysts for Nitrile Synthesis via Aerobic Oxidative Coupling of Alcohols and Ammonia. *ACS Omega* 2018, 3, 6091-6096.
16. Muradova D.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Optimizatsiya prosessa kataliticheskogo sinteza nitrilov // *Universum: ximiya i biologiya : elektron. nauchn. jurn.* 2020. 12(78).
17. Mamadoliev I., Fayzullaev N., Baykulov A. Production of high-silicon zeolites from kaolin // *Zbirnik naukovix pras ΛOGOΣ*. – 2020. – S. 21-28.
18. Muradova D.K., Anvarov T. U. Makrokinetika reakcii sianirovaniya vysshix spirtov // XXXV Vserossiyskiy simpozium molodyx uchenykh po khimicheskoy kinetike. – 2018. – S. 109-109.
19. Murodov K.M., Abduraxmanov E., Kliger G.A., Kataliticheskii sintez nitrilov iz spirtov i ammiaka // *Tezisy 7-go neftoximicheskiiy simpozium sotsyalisticheskix stran.- Kiyev.- 1990.-S.254.*
20. Murodov K.M., Fayzullayev N.I., Sobirov M., Nasimov A.M. .Sposob polucheniya katalizatora dlya sinteza nitrilov // №3927 po zayavke №1 NDR 9501118.1 ot 28.08.1996g.
21. Gimayeva A. R., Xasanov I. I. Obzor reaktorov sinteza metanola i ix xarakteristik // *NefteGazoXimiya*. – 2019. – №. 3-4. – S. 26-30.