

СПИРТЛАРНИНГ АММИАК БИЛАН ЦИАНЛАШ РЕАКЦИЯСИННИГ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Анваров Т.У., Муродов К., Муродова Д.К., Раширова Г., Худайқулов Ж.,
Хамирова Т.

kadir-murodov@rambler.ru

Самарқанд давлат университети, Жиззах давлат педагогика университети

Аннотация: Мақолада спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакциясининг термодинамик хисоблаш натижалари келтирилган.

Калит сўзлар: спирт, цианлаш, термодинамика, аммиак, Ван-Кревелин, Чермин, Гиббс энергияси

Спиртларнинг аммиак билан каталитик цианлаш реакциясини амалга ошириш амалиётини бошлашдан аввал борадиган жараёнларнинг термодинамик хусусиятларни хисобга олиш эҳтиёжи пайдо бўлди. Бунинг асосий сабабларидан бири параллел борадиган реакцияларнинг бориши эҳтимоллигининг хароратга, бошланғич моддаларнинг хажмий тезлигига қандай боғлиқлиги, унинг оқибатида эса параллел борувчи реакцияларнинг назарий чиқиш унумининг ўзгаришини аниқлашдир[1].

Спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакциясида ГХ-МС анализ натижаларига кўра қўйидаги параллел реакциялар бориши мумкин:

1. $R\text{-CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 = R\text{-CN} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$
2. $R\text{-CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 = R\text{-CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $R\text{-CH}_2\text{NH}_2 = R\text{-CN} + 2\text{H}_2$
4. $R\text{-CH}_2\text{OH} = R\text{-CHO} + \text{H}_2$
5. $R\text{-CHO} + \text{NH}_3 = R\text{-CN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
6. $2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2 = R\text{-CH}_2\text{-R} + \text{H}_2\text{O}$
7. $2R\text{-CH}_2\text{OH} = R\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-R} + \text{H}_2\text{O}$
8. $R\text{-CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 = R\text{-C(O)NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9. $2R\text{-CH}_2\text{OH} = R\text{-C(O)O-C-R}_1 + \text{H}_2\text{O}$

Таъкидлаш керакки, юқорида келтирилган моддаларнинг кўпчилиги органик моддалар синфиға мансуб бўлганлиги сабаб, уларнинг термодинамик

катталиклари маълум эмас[2]. Юқорида келтирилган синфларнинг фақат молекуляр массалари кичик вакилларнинг термодинамик катталиклари илмий адабиётларида келтирилган. Юқорида келтирилган параллел борувчи реакцияларнинг мувозанат константаси қийматини ҳисоблаш учун Гибbs энергияси қиймати керак бўлади. Гибbs энергияси қиймати бундай системалар учун Ван – Кревелин ва Чермин таклиф қилган усулда ҳисобланди . Ушбу усулнинг ишлатиш мумкинлигини аниқлаш максадида Гибbs энергиясининг қиймати аниқ бўлган бутил спиртининг Гибbs энергияси қиймати ҳисоблаб чиқилди ва илмий адабиётдаги қийматлари билан таққосланди. Адабиётларда келтирилган ва ҳисобланган қийматларининг бир-бирига жуда мос келишини номаълум бўлган барча нитриллар, аминлар, алдегидлар, углеводородлар, оддий ва мураккаб эфирлар учун Гибbs энергиясини Ван – Кревелин ва Чермин усулида ҳисоблашимиз мумкин эканлигини кўрсатди.

Юқорида келтирилган реакцияларнинг термодинамик жихатдан баҳолаш учун, хар бир реакция компонентларининг Гибbs энергиялари қиймати ҳароратнинг $500\text{-}800^0\text{K}$ оралиғида ҳисоблаб чиқилди. Бошланғич моддаларининг турли хажмий нисбатлари учун Гибbs энергияси қийматларидан фойдаланиб, барча реакцияларнинг мувозанат констаналари аниқланди. Келтирилган ҳисоблаш қийматлари шуни кўрсатадики, спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакцияси термодинамик жихатдан 600^0K дан кейин бошланади, сабаби айнан ана шу ҳароратда термодинамик жихатдан ҳисобланган мувозанат константасининг логарифмик қиймати мусбат қийматга эга. Аминларнинг ҳосил бўлиши бошқачароқ қонуниятларга эга. Термодинамик ҳисоблашларга кўра, ҳароратнинг кўтарилиши билан аминларнинг ҳосил бўлиш эҳтимолияти пасайиб бораверади. Ўрганилган ҳароратлар оралиғида алдегидларнинг ҳосил бўлиш эҳтимолияти юқори эмас. Шу нарсага эътибор бериш керакки, спиртларнинг алканларга айланиш реакциясининг мувозанат константаси қиймати жуда катта қийматга эга. Ҳароратнинг юқорилаб бориши натижасида бошланғич моддалардан бири бўлган аммиакнинг водород ва азотга парчаланиш реакцияси тезлашади.

Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, спиртларнинг аммиак билан реакциясини аммиакнинг стехеометрияга нисбатан каттароқ моль нисбатларда тажрибаларни олиб бориш тавсия этилади.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати:

1. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Yuqori molekulyar nitrillarning spirtlardan sintez qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o’rganish // SamDU ilmiy axborotnomasi. – 2017. - №3(103). - B.32-36
2. Мурадова Д.К., Муродов К.М. Термодинамические закономерности реакции цианирования высших спиртов // Мат. XXXI конф. по хим. кинетики. – Москва.- 2013. –C.32.