

УДК 541.13

С. А. ЖҰМАДІЛЛАЕВА<sup>1</sup>, Ә. Б. БАЕШОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>К. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,<sup>2</sup>Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)

## ИЗОНICKOTINOIL-N<sup>1</sup>-ИЗОПРОПИЛГИДРАЗИНДІ ЦИРКОНИЙ КАТОДЫНДА ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ

**Аннотация.** Алғашқы рет изоникотин қышқылы гидразидінен изоникотиноил-изопропилгидразинде цирконий катоды қатысында электрхимиялық әдіспен алу мүмкіншілігі көрсетілді.

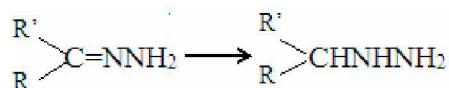
**Тірек сөздер:** электролиз, тұрақты ток, изоникотиноил- N<sup>1</sup>-изопропилгидразин, цирконий катоды.

**Ключевые слова:** электролиз, постоянный ток, изоникотиноил- N<sup>1</sup>-изопропилгидразин, циркониевый катод.

**Keyword:** electrolysis, direct current, isonicotinoil-N<sup>1</sup>-izopropilgidrazin, zirconium cathode.

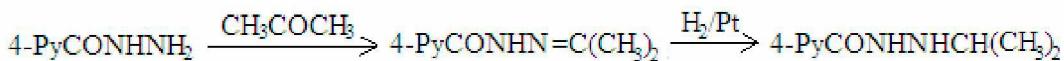
Алкил-, арил-, ацилгидразиндер медицинада монооксидазаны ингибирлеу қабілетіне байланысты нейростимулятор ретінде кеңінен колданылады. Осыған байланысты оларды синтездеу үшін әртүрлі гидразондарды химиялық және электрхимиялық жолмен тотықсыздандырады.

Химиялық тотықсыздандыру кезінде алифатты, алициклді, ароматты, гетероциклді карбонилді қосылыстардың орын баспаған гидразондары моноорынбасқан гидразиндерге айналады. Бірақ, әдетте, олардың шығымы төмен болады [1].



Гидразондардан моноорынбасқан гидразиндерді синтездеу үшін тотықсыздандырыш ретінде натрий амальгамасы, этанолдағы натрий, LiAlH<sub>4</sub> және құмырсқа қышқылы қолданылады. Сутекпен тотықсыдану реакциясында тасымалдағыштағы- платина, платина тотығы, палладий және оның тотығы сияқты катализаторларды пайдаланып, жұмсақ жағдайларда елеулі шығыммен алкилгидразиндер алынады.

Өндірісте N<sup>1</sup>-изоникотиноил-N<sup>2</sup>-изопропилгидразинде (ИИГ) изоникотин қышқылының гидразидін ацетонмен бірге өңдеу арқылы алынған гидразонды платина катализаторы қатысында сутектендіру нәтижесінде синтездейді [2].



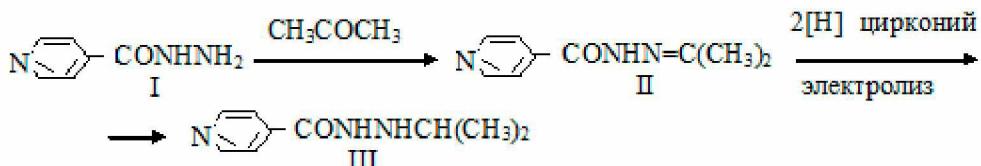
Бұл әдістің кемшіліктеріне өнім шығымының жоғары болмауы (75-79%), сутектендіру процесінің 4-5 атм. қысымында автоклавта жүретіндігі, қымбат платина катализаторының қолданылуы және тотықсыздандыру реакциясының ұзақтығы – 20 сағатқа дейін созылуы жатады.

Изоникотиноилизопропилиденгидразонның электрхимиялық әдіспен тотықсыдануы тамшылап тұрған сынап электродында гана жүргізілген [1]. Осыған байланысты изоникотиноилизопропилгидразинде синтездеу әдістерін зерттеу өзекті мәселе болып саналады.

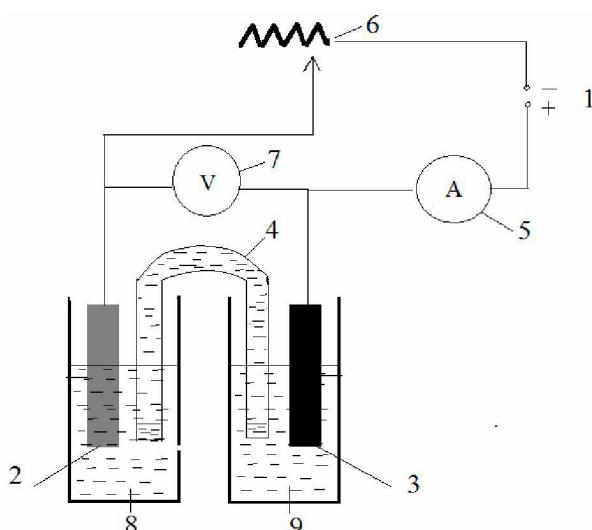
Изоникотиноилизопропилиденгидразонды электрхимиялық әдіспен тотықсыданып, ИИГ алу процесі осыған дейін зерттелмеген.

Қарастырылып отырған жұмыстың мақсаты – алғашқы рет изоникотиноилизопропилиденгидразонды цирконий катоды қатысында электрхимиялық тотықсыданыру арқылы изоникотиноил-N<sup>1</sup>-изопропил-гидразинді алу реакциясын зерттеу болып табылады.

Бұл жұмыста изоникотиноилизопропилгидразинде изоникотин қышқылы гидразидінен 2 сатылы жолмен синтездеу реакциясы зерттелді:



Изоникотин қышқылының гидразидінен (I) изоникотиноилизопропилиденгидразонды (II) алу белгілі әдістеме бойынша жүргізілді. Ол үшін ИКГ, ацетон және изопропил спирті қоспасын 1:0,45:1,65 массалық қатынасында алып, қоспаны 1 сағат 90°C температурада қыздырады. Нәтижесінде изоникотиноилизопропилиденгидразон (II) алынды. Осыдан кейін құрамында гидразон бар реакциялық қоспаға сусыз изопропил спиртін қосып салынғатады және электролиз қондырғысына орналастырады (1-сурет). Гидразонды изопропил спирті – NaOH ортасында цирконий катоды және шыныграфит аноды қатысында электролизге түсіреді. Нәтижесінде соңғы өнім ИИГ (III) түзіледі. Электролиз кезінде, цирконий катоды бетінде түзілетін белсенді сутегі атомдары сутектендіру процесіне қатысады.



1-сурет – Электролиз арқылы изоникотиноилизопропилиденгидразонды синтездеу қондырғысының принципиальды сұлбасы:  
1 – ток көзі; 2 – цирконий электроды;  
3 – шыныграфит электроды; 4 – түз көпіршігі;  
5 – амперметр; 6 – реохорд; 7 – вольтметр;  
8 – католит (изопропил спирті + NaOH +  
+ изоникотиноилизопропилиденгидразон);  
9 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  қаныққан ерітіндісі

Электролиз аяқталғаннан кейін реакциялық қоспадан атмосфералық немесе тәмендетілген қысымда, изопропил спиртін және суды айдайды. Құрғақ қалдық түрінде ИИГ алынады. Бензолда қайта кристалдау арқылы алынған таза өнімнің балқу температурасы – 112–114°C, шығымы – 93%.

Изоникотиноилидразидті полярографиялық әдіспен, ИИГ және гидразонды фотоколориметриялық әдіспен талдау жасалынады.

Электролиз арқылы изоникотиноилизопропилиденгидразонды сутектендіру процесіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді. Электролиз сілтілі ортада жүзеге асырылды. Бұл үшін натрий гидроксидінің 0,19%-ды сулы-спиртті ерітіндісі электролит ретінде таңдаған алынды (кесте). Катод бетінде сутегі бөлініп, изоникотиноил-2-изопропилиденгидразонның тотықсыздануы бірқалыпты жүрді. Сонымен қатар нефұрлым NaOH мөлшері электролит құрамында артқан сайын ИИГ шығымы тәмендейтіндігі анықталды. Бұл жағдайда негізгі реакциямен қатар жанама конденсация реакцияларының жүру мүмкіншілігі артады.

ИИГ түзілуіне ток тығыздығының әсері зерттелді. Ток тығыздығының мәні 20–50 A/m<sup>2</sup> аралығында артқан сайын ток бойынша шығым тәмендейді, өйткені бұл жағдайда алынған техникалық өнімде жанама реакциялар өнімдерінің үлесі елеулі екендігі анықталды. ИИГ шығымы ток тығыздығының мәні 40 A/m<sup>2</sup> болғанда максимал мәнге ие болады (шығым – 93%).

Электролиздің журуіне реакция ұзактығының әсері зерттелді. Реакцияның толық аяқталуына 3 сағат уақыт жеткілікті. Реакция ұзактығын ары қарай көбейту процестің селективтілігінің тәмендеуіне әкеледі. Бұл жағдайда негізгі реакциямен қатар жанама конденсация реакцияларының жүру мүмкіншілігі артады (кесте).

ИИГ шығымына ток тығыздығының, электролиз ұзактығының, электролит концентрациясының және температураның әсері (катод – цирконий электроды, анод – пыныграфит)

Ток тығыздығы, A/cm <sup>2</sup>	Электролиз ұзактығы, сағ.	Сулы-спиртті ерітіндідегі NaOH концентрациясы, %	Темпера-тура, °C	ИИГ шығымы, %	Ток бойынша шығым, %
40	3	0,19	50	93	81
30	3	0,19	50	92	79
20	3	0,19	50	86	85
50	3	0,19	50	70	60
40	2	0,19	50	61	52
40	4	0,19	50	87	73
40	5	0,19	50	75	68
40	3	0,19	40	90	88
40	3	0,19	60	92	78
40	3	0,19	70	77	65
40	3	0,09	50	90	75
40	3	0,28	50	88	68
40	3	0,30	50	83	70

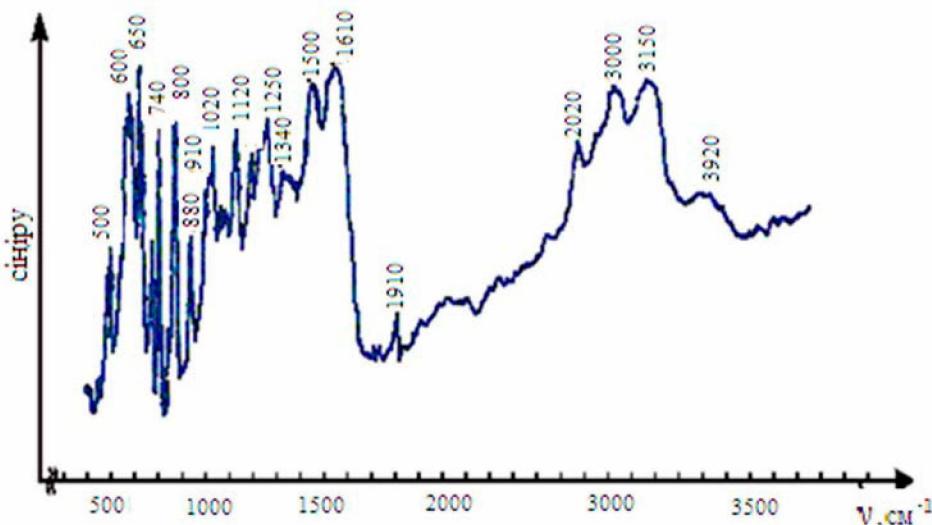
Электрхимиялық сутектендіру реакциясы әртүрлі температурада жүргізілді. Температураны 40-70°C аралығында жоғарылатқанда, ИИГ шығымы 50°C температура жағдайында ең үлкен мәнге ие болады. Температураны жоғарылатқанда сутектендірілетін заттың булануы нәтижесінде оның шығымы азаяды және жанама өнімдердің түзілуі байқалады. Сондықтан электролизді жоғары емес температурада жүргізу тиімді болады.

Электролиз аяқталғаннан кейін катод пластинасын сулы-спиртті ерітіндімен өндеп, катод бетінде адсорбцияланған гидразонды және түзілген өнімді шаяды. Нәтижесінде катодтың жұмыс істей мерзімі артып, ол ұзак уақыт бойы өзінің бастапқы белсенділігі мен селективтілігін сақтайды.

Әдебиеттік мәліметтер бойынша [3] катод материалының электрхимиялық белсенділігін сипаттайтын көрсеткішке сутектік аса кернеулік жатады. Сутектік аса кернеулігі тәмен болатын металдарда (Pt, Pd, Fe, Co, Ni және кейбір қын балқитын металдар) электрхимиялық то-тықсыздану кезінде органикалық қосылыстардың сутектендірілуі, электродта бөлінетін белсенді сутек атомдарының әсерінен жүреді, ал металл каталлизатордың рөлін атқарады. Реакция катод бетінде адсорбцияланған органикалық зат және адсорбцияланған сутек атомы арасында жүреді. Осыған байланысты қарастырылып отырған процесте сутектік аса кернеулігі тәмен болатын қын балқитын металл – цирконий электродында изоникотиноилопропилиденгидразонның C=N байланысын сутегі атомымен электрхимиялық сутектендіру салыстырмалы жеңіл жүреді деп болжауға болады. Процесс түзілген өнімнің (ИИГ) катод бетінен ерітіндіге десорбциялануымен аяқталады.

Синтездің бастапқы заты ретінде ИКГ, ал соңғы өнім ретінде изоникотиноилопропил-гидразин алынғандықтан, олардың шынайылығын анықтау үшін ИК-спектроскопиялық әдіс қолданылды. ИКГ-нің ИК-спектрінде 1300-1700 см<sup>-1</sup> сініру аумағында жиілігі 1330 және 1675 см<sup>-1</sup>, қарқынды жолақтар байқалады, олар C-N және C=O топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Жиілігі 1420, 1500 және 1600 см<sup>-1</sup> жолақтар пиридин сақинасының скелетті тербелістерін сипаттайды, ал жиілігі 1630 см<sup>-1</sup> жолағы NH<sub>2</sub>-тобының тербелістерінен пайда болады.

ИИГ-нің ИК-спектрінде 1300-1700 см<sup>-1</sup> сініру аумағында 1340 см<sup>-1</sup> және 1610 см<sup>-1</sup> қарқынды жолақтар байқалады (2-сурет). Олар C-N және C=O топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Жиілігі 1400, 1500 және 1600 см<sup>-1</sup> жолақтар пиридин сақинасының қаңқалы тербелістерін сипаттайды.



2-сурет – Изоникотиноилизопропилгидразиннің ИК-спектрі

Жиілігі  $1120\text{ cm}^{-1}$  қарқынды сініру жолағы N-N байланысының валенттік тербелісіне жатады. Жиілігі  $2810\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  аралығындағы жолақтар  $\text{CH}_3$  тобының валенттік тербелістеріне жатады. Жиілігі  $880\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  сініру аумағындағы қарқынды жолақтар C-C байланысының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Сонымен бастапқы затты (ИКГ) және реакцияның соңғы өнімін (ИИГ) ИК-спектроскопиялық әдіспен зерттегендеге, олардың спектрлері стандартты заттардікіне сәйкес келетіндігі анықталды.

Сонымен, қорыта айтқанда, алғашқы рет изоникотин қышқылы гидразидінен электрхимиялық әдіспен изоникотиноилизопропилгидразинде синтездеу мүмкіншілігі көрсетілді.

#### ӘДЕБІЕТ

- 1 Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 406 с.
- 2 Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. – М.: Медицина, 1971. – 184 с.
- 3 Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиосшин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.

#### REFERENCES

- 1 Kitaev Y.P., Buzykin B.I. *Hydrazones*. Moscow: Nauka, 1974, 406 p. (in Russ.).
- 2 Rubtsov M.V., Baychikov A.G. *Synthetic chemical and pharmaceutical preparations*. Moscow: Medicine, 1971, 184 p. (in Russ.).
- 3 Tomilov A.P., Mayranovskiy S.G., Fioshin M.J., Smirnov V.A. *Electrochemistry of organic compounds*. Leningrad: Khimiya, 1968, 592 p. (in Russ.).

#### Резюме

C. A. Джұмадуллаева<sup>1</sup>, A. Б. Баешов<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Международный казахско-турецкий университет им. А. Ясави, Туркестан, Казахстан,

<sup>2</sup>АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

#### СИНТЕЗ ИЗОНICKOTINOIL-N<sup>1</sup>-ИЗОПРОПИЛГИДРАЗИНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ НА ЦИРКОНИЕВОМ КАТОДЕ

Впервые показана возможность получения изоникотиноилизопропил-гидразина из гидразида изоникотиновой кислоты электрохимическим способом на циркониевом катоде.

**Ключевые слова:** электролиз, постоянный ток, изоникотиноил- N<sup>1</sup>-изопропилгидразин, циркониевый катод.

---

## Summary

S. A. Jumadullayeva<sup>1</sup>, A. B. Bayeshov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yasavi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan,

<sup>2</sup>JSC «D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

### OF SYNTHESIS IZONICOTINOIL- N<sup>1</sup>-IZOPROPILGIDRAZIN BY ELECTROCHEMICAL WAY AT A ZIRCONIA CATODE PREZENCE

For the first time it is shown the possibility of receiving isonicotinoilizopropylehydrazine by interaction of hydrazide of isonicotinic acid with acetone with the subsequent electrochemical restoration of the formed hydrazine.

In the glass reactor supplied with a mechanical mixer, thermometer and return refrigerator they place some waterless isopropyl alcohol and when hashing they add acetone and hydrazide of isonicotinic acid. The reactionary mix is heated at 90°C within 1 hour. Then in the reactionary mass containing hydrazine, they add some waterless isopropyl alcohol, it is cooled to a room temperature and transferred into the cathodic electrolyzer space, as the cathode a zirconium electrode in the form of a plate is used, as the anode – a plate from glass-black lead. Electrode spaces are divided by the electrolytic bridge. Electrolysis is conducted at the cathode density of current 40 A/sq.m.

After electrolysis from the reactionary mix at the atmospheric or lowered pressure they drive away isopropyl alcohol and water and in the form of aqueous-alcoholic solution and they again return into reaction. The dry rest is isonicotinilizopropylehydrazine (from benzene).

Influence of various factors (density of current, duration of process, concentration of electrolyte and temperature) on the electrolysis course has been studied. Optimum conditions of an electric restoration of isonicotinilizopropylenehydrazine are found. It is shown that on the zirconium electrode with a low overstrain of hydrogen the electrohydrogenation by atomic hydrogen of double communications of C=N of the group isonicotinilizopropylenehydrazine rather easily proceeds. The process comes to the end with desorption of the formed product from a cathode surface into the solution.

In the IR-spectrum of isonicotinilizopropylenehydrazine in the field of absorption of 1300-1700 cm<sup>-1</sup> it is observed the intensive strips of absorption of 1340 and 1650 cm<sup>-1</sup> which belong to valent fluctuations of C-N and C=O of groups. Strips with frequencies of 1400, 1500 and 1600 cm<sup>-1</sup> characterize skeletal fluctuations of a pyridine ring. The intensive strip of absorption with a frequency of 1100 cm<sup>-1</sup> belongs to valent fluctuation of N-N of communication. Absorption strips in the range of the frequencies of 2810-3000 cm<sup>-1</sup> correspond to valent fluctuations of CH<sub>3</sub> of groups. Intensive strips in the field of absorption of 880-1020 cm<sup>-1</sup> belong to valent fluctuations of the C-C connection.

**Keyword:** electrolysis, direct current, isonicotinoil-N<sup>1</sup>-izopropilgidrazin, zirconium cathode.