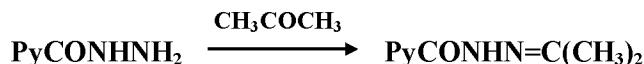


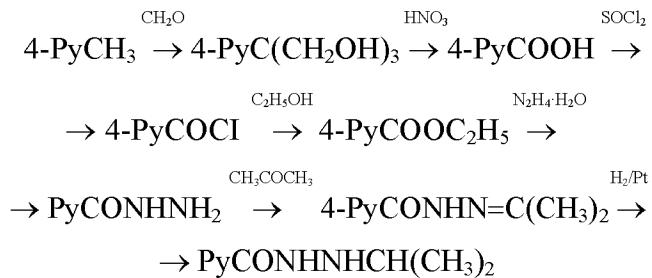
## ИЗОНИКОТИНОИЛ-N<sup>1</sup>-ИЗОПРОПИЛГИДРАЗИНДІ ТЕМІР КАТОДЫ ҚАТЫСЫНДА ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН СИНТЕЗДЕУ

Көптеген гидразондар, карбонильді қосылыстарды гидразиндер ерітіндісімен тікелей араластыру кезінде алынады. Еріткіш ретінде суды, спиртті, бензолды, эфирді қолданады. Мысалы, изопропилиден изоникотиноил гидразинді синтездеу үшін изопропил спирті ортасында изоникотин қышқылының гидразидін ацетонмен әрекеттестіреді.



Бұл затты сутегімен тотықсыздандыру арқылы медицинада колданылатын препарат – ипразид ( $\text{PyCONHNHCH(CH}_3)_2$ ) алуға болады.

Өндірісте изоникотиноилгидразонды ( $N^1$ -изо-никотиноил- $N^2$ -изопропилгидразин, ипразид) жеті сатылы процесс арқылы синтездейді.

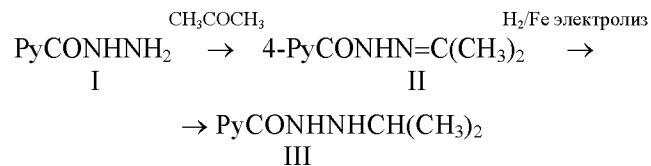


Ол үшін  $\text{g}$ -пиколин фракциясын метилольды туындылар қоспасына айналдырады, одан кейін азот қышқылымен тотықтырып, изоникотин қышқылын алады. Ары қарай оны тионилхлорид көмегімен хлорангидридке айналдырады. Соңғы өнімді алкоголиздеу арқылы күрделі эфир алып, оны гидразингидратпен әрекеттестіріп, изоникотин қышқылының гидразидін алады. Бұл қосылысты ацетонмен бірге өндеу арқылы және алынған өнімді Pt катализаторы катысында сутектендіру нәтижесінде ипразид алады.

Бұл әдістің кемшіліктері: процестің көп сатылы жолмен жүріп, жанама өнім ретінде қауіпті жарылғыш нитрокосылыстар түзіледі, сонымен қатар сутектендіру процесінің 4-5 атм. қысымында автоклавта жүріп, қымбат катализатор платина қолданылып, реакцияның ұзактығы 20 сағатқа созады.

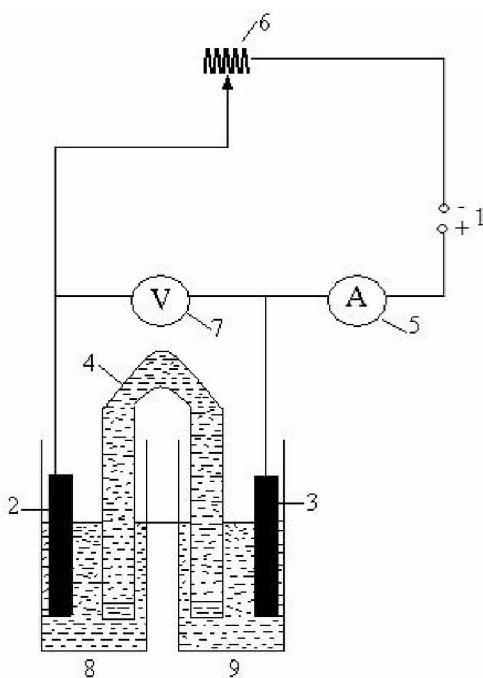
Қарастырылып отырған жұмыстың мақсаты – алғаш рет изопропилиден зоникотиноилгидразинді темір катоды қатысында электрхимиялық тотықсыздандыру арқылы изоникотин қышқылы гидрозоны ипразидті алу жағдайларын зерттеу болып табылады.

Бұл жұмыста ипразидті изоникотин қышқылы гидразидінен 2 сатылы жолмен синтездеу реакциясын зерттедік.



Изоникотин қышқылының гидразидінен (I) изоникотиноилизопро-пилиденгидразинді (II) алу белгілі әдістеме бойынша жүргізілді. Соңдыктан бұл қосылыстан ипразид (III) алу үшін электролиз процесі жүзеге асырылды.

Алдымен изопропилиден изоникотиноилгидразинді (II) синтездеу үшін ИКГ, ацетон және изо-пропил спирті қоспасын 1:0,45:1,65 массалық қатынасында алып, қоспаны 60 минут бойы қайнатады. Нәтижесінде изоникотиноил-2-изопропилиден гидразин (II) алынады. Осыдан кейін бұл затты изопропил спирті – NaOH ортасында электролиздейді. Электролиз жүргізгенде анод ретінде шыны – графит, катод ретінде – Fe электроды алынады (1-сурет). Электролиз кезінде катод бетінде түзілетін белсенеді сутегі атомдары



1-сурет. Электролиз арқылы ипразидті синтездеу:  
 1 – ток көзі; 2 – темір электроды; 3 – шыны графит электроды;  
 4 – түз көпіршігі; 5 – амперметр; 6 – реохорд; 7 – вольтметр;  
 8 – католит (изопропил спирті + NaOH + изоникотиноил-2-изопропилиденгидразин);  
 9 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  қанықкан ерітіндісі

сүтектендіру процесіне қатысады. Катод аймағы 10 мл изопропил спиртінен, 0,2 мл 8,25 M NaOH ерітіндісінен және изоникотиноил-2-изопропилиден гидразиннен тұратын католитті құяды. Электролизді 4 сағат жүргізеді. Түзілген ипразидті бензолда қайта кристалдау арқылы қоспалардан тазартады. Нәтижесінде  $t_{\text{балк}} = 112-114^{\circ}\text{C}$  болатын таза ипразид алынады. Біздің жорамалымыз бойынша, электролиз кезінде катод бетінде түзілетін белсенді сутегі атомдары сүтектендіру процесіне қатысады.

Электролиздің нәтижелі өтуі үшін қажет болатын маңызды шарт – электрод материалын дұрыс таңдау болып табылады.

Катод материалын таңдау кезінде, оның органикалық қосылысты және сутегіні адсорбциялау кабілетін ескерген жөн. Әдебиеттік мәліметтер бойынша Pt, Pd, Fe, Co, Ni электродтары pH мәніне байланысты бұл заттарды адсорбциялау қасиетіне ие. Бұл жағдайда электролиз кезінде сүтектендіру процесі катод бетінде адсорбцияланған заттар арасында жүреді. Hg, Pb, Zn, Ag, Cd электродтары сутегін адсорбцияламайды және органикалық заттардың адсорбциясына pH мәні әсер етпейді.

Бұл жұмыста электролиздің өту жағдайларына катод материалы табиғатының әсері зерттелді (1-кесте). Катод

1-кесте. Электролиздің өту жағдайларына катод материалы табиғатының әсері  $t = 4$  сағат,  $t = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $i = 10 \text{ A/m}^2$

Катод материалы	Оңтайлы параметрлер	Ti	Тот баспайтын құрыш	Ni	Fe	Pb
		Шығым, %	62	70	26	69
			14			

ретінде – титан, тот баспайтын құрыш (71% Fe, 18% Cr, 10% Ni, 1% Ti), никель, темір және қорғасын электродтары таңдалған алынды. Бұл заттардың өздеріне сойкес нөлдік заряд потенциалдары сәйкесінше – (-0,60, -0,6, -0,37, -0,36, -0,33 В). Органикалық қосылыстардың тотықсыздану потенциалдары әдетте -1,0-ден -1,8 В ара-лығында болады. Анағұрлым жақсы нәтижелер Ti, тот баспайтын құрыш және Fe катоды қатысында және электролит-изопропил спирті + 8,25 M NaOH жағдайында алынды. Ипразид шығымы сәйкесінше 62, 70 және 69%. Ni және Pb катодтары қатысында электрхимиялық тотықсыздану процесінің негізгі өнімі ретінде ипразид емес, оның орнына аминнің түзілуі болып табылады. Бұл жағдай әдебиеттік мәліметтерден де белгілі.

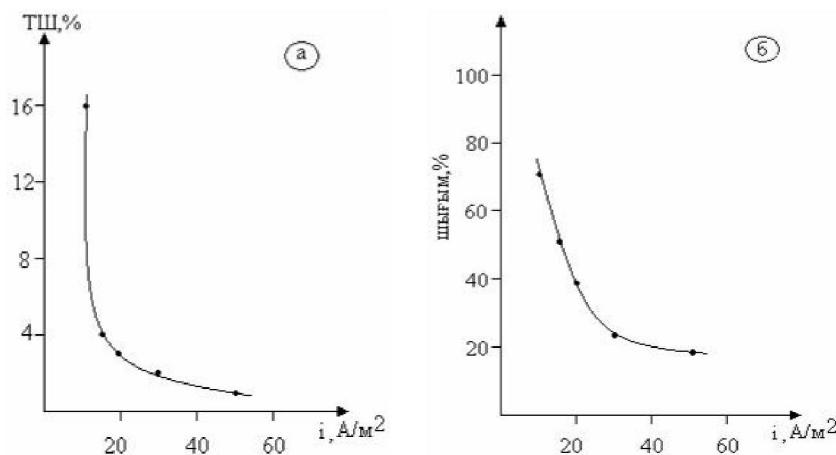
Электролиз арқылы изопропилиден изоникотиноилгидразинде сүтектендіру процесіне әртурлі факторлардың әсері зерттелді. Алдымен электролит концентрациясының әсері қарастырылды.

Электролиз сілтілі ортада жүзеге асырылды. Бұл үшін изопропил спирті мен 8,25 M NaOH ерітіндісінен қосасы электролит ретінде таңдалған алынды. Бұл кезде сутегі бөлініп, изопропилиденизоникотиноилгидразиннің тотықсыздануы бірқалыпты жүрді. Сонымен қатар неғұрлым NaOH мөлшері электролит құрамында артқан сайын ипразид шығымы төмендейтіндігі анықталды (2-кесте). Бұл жағдайда негізгі реакциямен қатар жанама конденсация реакцияларының жүрү мүмкіншілігі артады.

Ипразидтің түзілуіне ток тығыздығының әсері зерттелді. Ток тығыздығының мәні  $10-50 \text{ A/m}^2$  ара-лығында артқан сайын ток бойынша шығым төмендейді (16-дан 1 %-ке дейін) (2а-сурет), өйткені бұл жағдайда алынған техникалық өнімде жанама реакциялар өнімдерінің үлесі елеулі екендігі анықталды. Ипразидтің шығымы ток тығыздығының мәні  $10 \text{ A/m}^2$

2-кесте. Электролиздің жағдайына электролит концентрациясының әсері  $t = 4$  сағат,  $t = 50^{\circ}\text{C}$

Электролит	C, моль/л NaOH	Шығым, %
NaOH + $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,2 мл 8,25 M	69
	0,6 мл 8,25 M	38
	1,0 мл 8,25 M	23
	1,5 мл 8,25 M	20



2-сурет. Ипразидтің тұзларынан алынғандықтан, олардың шыныайылығын анықтау үшін ИК-спектроскопиялық әдіс қолданылды.

ИКГ-нің ИК-спектрінде 1300–1700  $\text{cm}^{-1}$  сініру аумағында жиілігі 1330  $\text{cm}^{-1}$  және 1675  $\text{cm}^{-1}$  қарқынды жолақтар байқалады, олар C–N және C=O топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Жиілігі 1420, 1500 және 1600  $\text{cm}^{-1}$  жолақтар пиридин сақинасының қанқасы тербелістерін сипаттайтыны, ал жиілігі 1630  $\text{cm}^{-1}$  жолаққа NH<sub>2</sub>-тобының тербелістерінен пайда болады.

болжауда максимал мәнге ие болады (шығым 69%) (2-сурет).

Электролиздің журуінә әсер ететін негізгі факторлардың іншінде реакцияның журу ұзактығы жатады (3-б-сурет). Реакция толық аяқталуына 4 сағат уақыт жеткілікті. Реакция ұзактығын ары қарай көбейту ипразид шығымының төмендеуіне экеледі. Бұл жағдай гомогенді сілтілі катализ кезінде байқалатын жанама конденсация реакцияларының журуінә және оларға сәйкес өнімдердің түзілуіне байланысты.

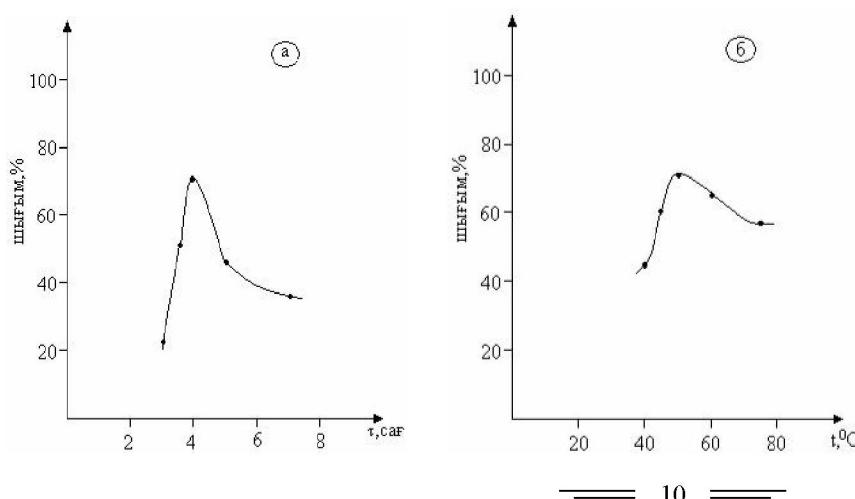
Изоникотиноил-2-изопропилиден гидразинде электролиз арқылы сутектендіру процесінә температураның еткізуі зерттелді (3б-сурет). Температураны 40 °С-тан 70 °С-қа дейін жоғарылатқанда ипразид шығымы 50 °С температура жағдайында ең үлкен мәнге ие болады. Температураны жоғарылатқанда сутектендірілетін заттың булануы нәтижесінде оның шығымы азаяды және жанама өнімдердің түзілуі байқалады. Сондықтан ипразид алу үшін жоғары емес температураларды қолданған жөн. Алдағы зерттеулерде жоғарыдағы нәтижелерді ескере отырып, бұл процестің кинетикасы зерттелді.

Синтездің бастапқы заты ретінде ИКГ, ал соңғы өнім

ретінде ипразид алынғандықтан, олардың шыныайылығын анықтау үшін ИК-спектроскопиялық әдіс қолданылды.

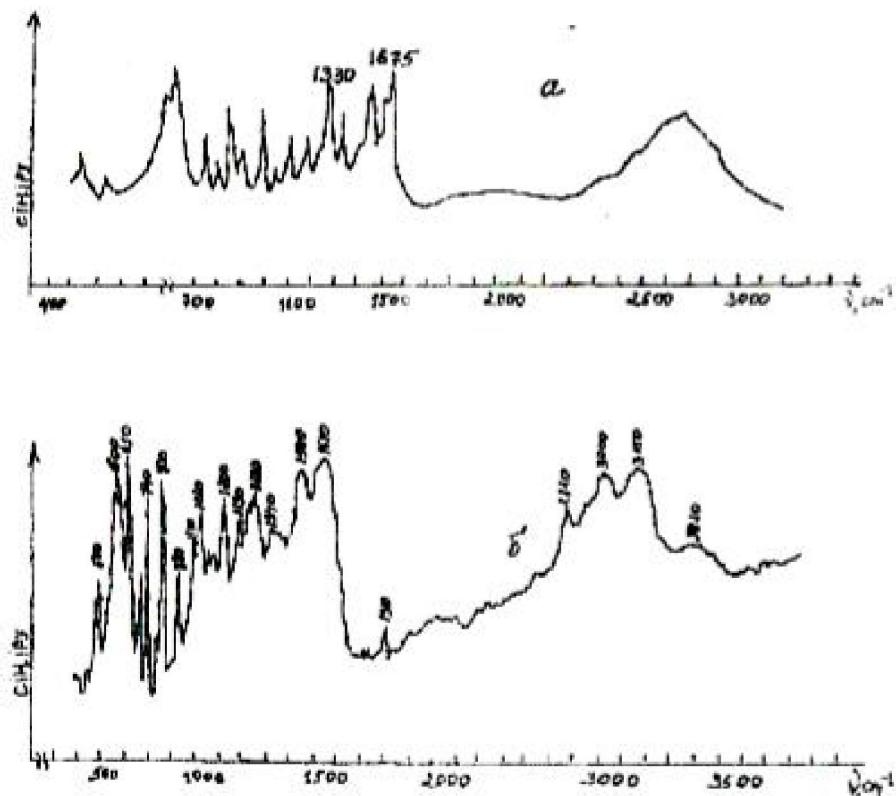
ИКГ-нің ИК-спектрінде 1300–1700  $\text{cm}^{-1}$  сініру аумағында жиілігі 1330  $\text{cm}^{-1}$  және 1675  $\text{cm}^{-1}$  қарқынды жолақтар байқалады, олар C–N және C=O топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Жиілігі 1400, 1500 және 1600  $\text{cm}^{-1}$  жолақтар пиридин сақинасының қанқасы тербелістерін сипаттайтыны, ал жиілігі 1630  $\text{cm}^{-1}$  жолаққа NH<sub>2</sub>-тобының тербелістерінен пайда болады.

Ипразидтің ИК-спектрінде 1300–1700  $\text{cm}^{-1}$  сініру аумағында 1340  $\text{cm}^{-1}$  және 1650  $\text{cm}^{-1}$  қарқынды жолақтар байқалады, олар C–N және C=O топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Жиілігі 1400, 1500 және 1600  $\text{cm}^{-1}$  жолақтар пиридин сақинасының қанқалы тербелістерін сипаттайтыны. Жиілігі 1120  $\text{cm}^{-1}$  қарқынды сініру жолағы N–N байланысының валенттік тербелісіне жатады. Жиілігі 2810–3000  $\text{cm}^{-1}$  аралығында жолақтар CH<sub>3</sub> тобының валенттік тербелістерінен жатады. Жиілігі 880–1000  $\text{cm}^{-1}$  сініру аумағында қарқынды жолақтар C–C байланысының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Сонымен бастапқы зат



3-сурет. Ипразидтің шығымына электролиз ұзактығы (а) және температураның (б) әсері.

ИКГ: ацетон – 1:0,45 (масс.);  $t$  – 4 сағ;  $i$  – 10  $\text{A}/\text{m}^2$



4-сурет. ИКГ-нің(а), ипразидтің(б)  
ИК-спектрлері

ИКГ және реакцияның соңғы өнімі ипразидті ИК-спектроскопиялық әдіспен зерттегендеге, олардың спектрлері стандартты заттардікіне сәйкес келетіндігі анықталды (4-сурет).

#### ӘДЕБІЕТТЕР

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 416 с.
2. Томилов А.И. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. 592 с.
3. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химикофармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. 184 с.

#### Резюме

Впервые показана возможность получения ипразида из гидразида изоникотиновой кислоты электрохимическим способом в присутствии железного катода.

#### Summary

In considered work is shown for the first time an opportunity of reception iprazid from hidrazid izonicotiny acid by electrochemical way at a gland catode presence.

*К. А. Ясави атындағы*

*Халықаралық қазақ түркік университеті*

*Кентай институты*

*10.05.06ж.түскен күні*