

RODANİDLƏRİN YENİ ALKİL VƏ ARİL TÖRƏMƏLƏRİNİN FUNKSIONAL XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

V.M. Fərzəliyev¹, Z.T. Məmmədova^{1,2}, A.A. Həsənlı³, İ.A. Rzayeva¹, E.N. Qəribov¹,
Ə.R. Sucayev¹, N.M. Qriqoryeva¹

AMEA akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu¹,
Milli Aviasiya Akademiyası², Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti³

Bu məqalə alkilbromidlərin ammoniumrodanid ilə reaksiyası əsasında rodanidlərin yeni alkil və aril törəmələrinin sintezinə və alınan birləşmələrin antioksidant xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Müəyyən olmuşdur ki, tədqiq olunan birləşmələr kumilperoksid radikalalarını daf edərək oksidləşmə zəncirini qırır, kumilhidroperoksidlə oksidləşərək kumilhidroperoksidi katalitik olaraq parçalayan və peroksid radikalalarını daha effektiv daf edən maddələrə çevrilir. Bir sözlə tədqiq olunan maddələr kombinə təsirə malik antioksidantlardır.

Açar sözlər: alkilbromid, ammoniumrodanid, antioksidant, kumilperoksid, kumilhidroperoksid.

Texnikanın inkişafı yüksək keyfiyyətli sürtkü yağlarının yaradılması tələbini irəli sürür. Bu isə sürtkü yağlarının bu və ya digər xassələrini yaxşılaşdıran yüksək keyfiyyətli aşqarların alınması məsələsini gündəmə gətirir [1].

Sürtkü yağlarının xassələrindən ən ümdəsi oksidləşməyə qarşı davamlılığıdır. Sürtkü yağlarının istismar xassəsinin pisləşməsi bilavasitə oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bu nöqteyi-nəzərdən yüksək təsirə malik antioksidantların yaradılması aktual məsələlərdən biridir.

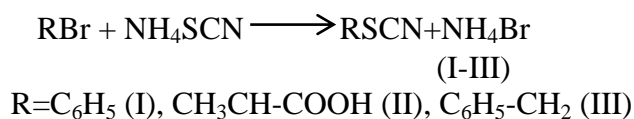
AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda indiyə qədər bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, rodanidlər neft məhsullarının oksidləşməsinin qarşısını alan ən səmərəli aşqardır. Həmçinin, onlar sürtkü materiallarının (sürtkü yağları), emulqatorların, xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərin stabilləşməsi üçün stabilizator rolunu oynayır. Rodanidlər eyni zamanda kənd təsərrüfatında insektisid və toxumların zərərsizləşdirilməsində geniş tətbiq olunur. Bu birləşmələr tibbdə antimikrob təsirə də malikdir. Digər tərəfdən rodanidlər bir sıra tərkibində azot və kükürd saxlayan hetrotsikillərin sintezində ən münasib sintonlardır.

Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, həmçinin müxtəlif sinif kükürdüzvi birləşmələrin sintezi, onların quruluşu ilə antioksidləşdirici xassəsi arasında əlaqənin müəyyənləşdirilməsi sahəsində tədqiqatları davam etdirərək, müxtəlif quruluşlu alkilrodanidlərin yeni törəmələrin sintez edilməsi və onların antioksidləşdirici aşqar xassələrinin növbəti bölmədə model reaksiyalarda araşdırılması aktualıq kəsb edir [2-7].

Yerinə yetirdiyimiz tədqiqatın əsas məqsədi sürtkü materiallarının oksidləşməyə qarşı xassələrini yaxşılaşdıran çoxfunksiyalı kükürd və azot saxlayan yeni üzvi maddələr kimi alkilrodanidlər və onların müxtəlif yeni törəmələrinin məqsədyönlü sintezi, çevrilmələri və aşqar kimi tədqiqindən ibarətdir.

Aparığımız tədqiqatlardan aşkar olmuşdur ki, rodanidlər neft məhsullarının oksidləşməsinin qarşısını alan ən səmərəli aşqardır [8]. Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, həmçinin müxtəlif sinif kükürdüzvi birləşmələrin sintezi, onların quruluşu ilə antioksidləşdirici xassəsi arasında əlaqənin müəyyənləşdirilməsi sahəsində tədqiqatları davam etdirərək, tərəfimizdən müxtəlif quruluşlu yeni alkilrodanidlər (I-III) sintez edilmişdir.

Rodanidlər (I-III) alkilbromidlərin ammoniumrodanid ilə reaksiyası əsasında alınmışdır:



Təcrübi hissə

Fenirodanidin sintezi (I)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr və soyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 9.3 q (0.1 mol) anilin üzərinə 19 ml HCl·HNO₂ (1:1) əlavə edirik və 10-15 dəq. 0°C-də qarışdırıq 18 q (0.1 mol) mis-2-rodanid tozu əlavə edilir. Qarışıq 15 ml etil spirti mühitində 1-1.5 saat müddətində otaq temperaturunda sürətlə qarışdırılır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə nəzarət edilir. Reaksiyanın başa çatdığı müəyyən olduqdan sonra qarışıq otaq temperaturuna qədər soyudularaq distillə suyu ilə yuyularaq, benzolla ekstraksiya edildi. Ekstrakt Na₂SO₄ üzərində quruduldu. Benzol ekstraktdan su nasosu vasitəsi ilə distillə edildi. Qalıq vakuumda (1 mm) distillə edilir. 8 q feniltiosianat (I) alındı. Elyuent kimi heksan: etil spirtinin 3:2 nisbəti götürülür. Çıxım 60% təşkil edir. Qaynama temperaturu 175°C (1 mm). $n_D^{20} = 1.6357$, $R_f = 0.45$.

Etoksikarbonil rodanidin sintezi (II)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr və soyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 10.85 q (0.1 mol) 2-xlorpropion turşusu üzərinə 9.7 q (0.1 mol) ammonium-rodanid əlavə edilir. Qarışıq 20 ml etil spirti mühitində 3-4 saat müddətində 50-60°C temperatur intervalında qızdırmaqla sürətlə qarışdırılır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə nəzarət edilir. Reaksiyanın başa çatdığı müəyyən olduqdan sonra qarışıq otaq temperaturuna qədər soyudularaq distillə suyu ilə yuyularaq, benzolla ekstraksiya edildi. Ekstrakt Na₂SO₄ üzərində quruduldu. Benzol ekstraktdan su nasosu vasitəsi ilə distillə edildi. Qalıq vakuumda (1 mm) distillə edilir. 7.2 q α-Tiosianat propion turşusu (II) alındı. Elyuent kimi heksan: etil spirtinin 3:2 nisbəti götürülür. Çıxım 55% təşkil edir.

Qaynama temperaturu 128°C (1 mm), $n_D^{20} = 1.5000$. $R_f = 0.37$.

Benzilrodanidin sintezi (III)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr və soyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 12.65 q (0.1 mol) benzilxlorid üzərinə 7.6 q (0.1 mol) ammonium-rodanid əlavə edilir. Qarışıq 15 ml etil spirti mühitində 8-9 saat müddətində 80-85°C temperatur intervalında qaynadaraq sürətlə qarışdırılır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə nəzarət edilir. Reaksiyanın başa çatdığı müəyyən olduqdan sonra qarışıq otaq temperaturuna qədər soyudularaq distillə suyu ilə yuyularaq, benzolla ekstraksiya edildi. Ekstrakt Na₂SO₄ üzərində quruduldu. Benzol ekstraktdan su nasosu vasitəsi ilə distillə edildi. Qalıq vakuumda (1mm) distillə edilir. 9.6 q Benzilrodanid (III) alındı. Elyuent kimi heksan:etil spirtinin 3:2 nisbəti götürülür.

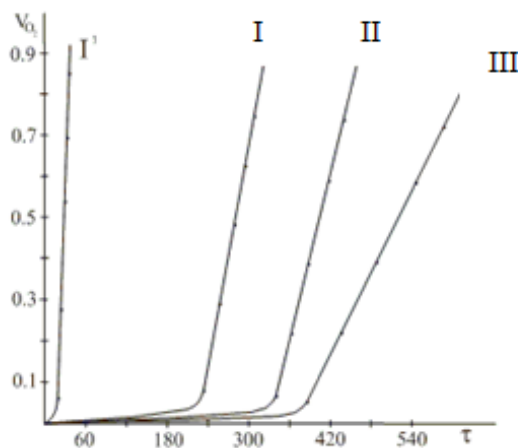
Çıxım 65% təşkil edir. Ərimə temperaturu 41.5-43°C, Qaynama temperaturu 230-235 °C. $R_f = 0.51$.

Sintez etdiyimiz rodanidlərin də (I-III) kumolun avtooksidləşməsinin qarşısını almaq qabiliyyətini müqaisə etmək üçün ionoldan istifadə olunmuşdur. Aşağıdakı cədvəldən görüldüyü kimi, bu birləşmələrin induksiya dövrü (τ) ionoldan xeyli yüksəkdirlər. İnduksiya dövrünə görə (III) birləşməsi daha yüksək göstəriciyə malikdir.

Qeyd edilən birləşmələrin (I-III) iştirakı ilə kumolun avtooksidləşməsini 110°C-də öyrəndikdə (şəkil 1), görürük ki, onlar oksidləşmə prosesini dayandırır. Bu onların induksiya (τ) dövründə özünü göstərir (cədvələ bax).

Tədqiq olunan antioksidantların (I-III) kumolun oksidləşməsi zamanı oksidləşmə zəncirini qırmaq qabiliyyətini qiymətləndirmək məqsədi ilə azodiizobutironitrillə (AIBN) inisiatorlaşması aparılmışdır. Reaksiya monometrik qurğuda aparılmış, oksidləşmə prosesinin kinetikası müəyyən vaxt ərzində udulan oksigenə görə təyin edilmişdir.

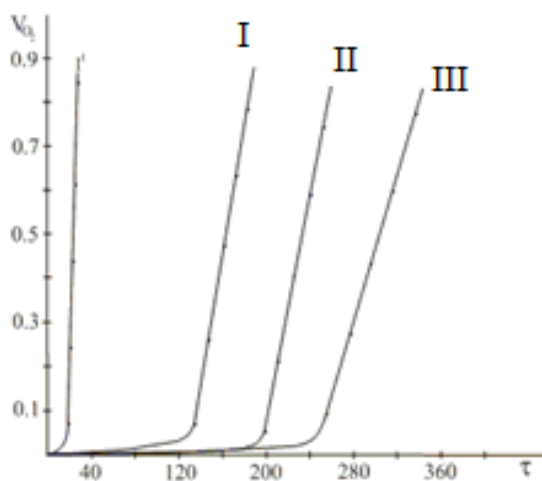
Reaksiyanın temperaturu 60°C və inisiatorun qatılığı $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ olmuşdur. Udulan oksigenin kinetikasına görə antioksidantların peroksid radikalları ilə reaksiyasının sürət sabiti (K_7), induksiya dövrünün qiymətinə görə isə inhibitorlaşmanın stexiometriya əmsalı (f) hesablanmışdır. Aparılan kinetik tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, sintez olunmuş rodanidlərin (I-III) hamısı kumilhidroperoksid radikalları ilə reaksiyaya girir və kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinə ləngidir.



Şək.1. Sintez olunmuş birləşmələrin [I, II, III] iştirakı ilə kumolun avtooksidləşməsinin kinetik əyriləri: $T=110^{\circ}\text{C}$; II $[\text{InH}]=0$; $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; V_{O_2} - udulan oksigenin həcmi (ml); τ - induksiya müddəti (dəq)

Şəkil 2-də tədqiq olunan antioksidantların (I-III) iştirakı ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri verilmişdir.

Kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyrilərindən görünür ki, kumolun oksidləşmə sürəti (I-III) birləşmələrinin iştirakı ilə induksiya dövründən çıxandan sonra, təmiz kumolun oksidləşmə sürətindən azdır. Bu onu təsdiq edir ki, kumilperoksid radikalları ilə reaksiyasından alınan aralıq məhsullar inhibitorlaşma təsirinə, başqa sözlə, ikinci inhibitorlaşma xassəsinə malikdirlər.



Şək.2. Sintez olunmuş birləşmələrin (I-III) iştirakı ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri: $T=60^{\circ}\text{C}$; II $[\text{InH}]=0$; $[\text{AIBN}]=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; V_{O_2} - udulan oksigenin həcmi (ml); τ - induksiya müddəti (dəq)

Cədvəldə tədqiq olunmuş antioksidantların (I-III) kumilperoksid radikalları ilə reaksiyasının kinetik parametrləri ionol ilə müqayisəli şəkildə verilmişdir. Rodanidlərin yeni törəmələrinin (I-III) antioksidləşdirici xassələrini xarakterizə edən kinetik parametrlər cədvəldə verilmişdir.

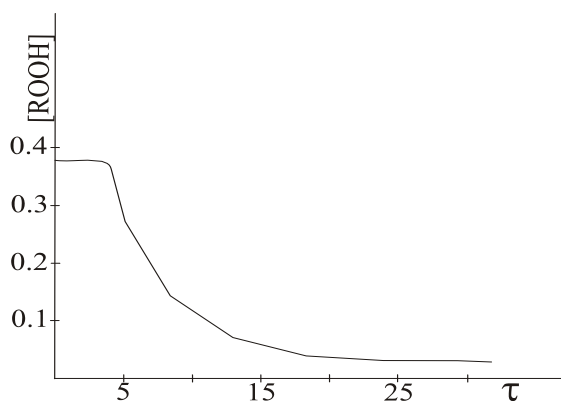
Cədvəl

Rodanidlərin yeni alkil-, aril törəmələrinin (I-III) kumilperoksid ilə reaksiyasının və kumilperoksidin parçalanmasını xarakterizə edən kinetik parametrlər

№	Birləşmənin formulu	T=60°C		T=110°C		τ, dəq
		f	$K_7 \cdot 10^{-4} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	ν	$K \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$	3.20	2.70	30000	15.00	160
II	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCN})\text{COOH}$	5.76	3.20	82000	34.00	370
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCN}$	42.00	8.05	95000	48.05	440
İonol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCN}$ <small>CH₃</small>	2.00	2.10	-	-	150

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, alkilfenolların, o cümlədən ionolun stexiometriya əmsalının qiyməti təxminən 2-yə bərabərdir ($f \approx 2$). Cədvəlin analizindən görünür ki, rodanidlərin (I-III) stexiometriya əmsalının qiyməti 3.20-42.00 arasında dəyişir. Analoji hal K_7 -nin qiymətində də görünür. Rodanidlərdə K_7 -nin qiyməti $2.70-8.05 \cdot 10^4 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ hüdudunda dəyişir və ionola nisbətən effektivliyi qat-qat yüksəkdir.

Tədqiq olunan rodanid birləşmələri (I-III) həmçinin oksidləşmə reaksiyası zamanı əmələ gələn kumilhidroperoksidi katalitik olaraq molekulyar məhsullara parçalayır. Bu hal ionolda müşahidə edilmir.



Şək. 3. (III) Birləşməsinin iştirakı ilə KHP-din parçalanmasının kinetik əyrisi: $T=110^\circ\text{C}$; $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{ROOH}]=0.38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; τ - induksiya müddəti (dəq)

Müxtəlif qatılıqda hazırlanmış antioksidantların (I-III) kumilhidroperoksid ilə reaksiyası azot mühitində, 110°C -də, xlorbenzol məhlulunda aparılmışdır. (III) Birləşməsinin iştirakı ilə KHP-din parçalanmasının kinetik əyrisi şəkil 3-də nümayiş etdirilir.

Cədvəldə antioksidantların kumilhidroperoksid ilə reaksiyasının kinetik parametrləri verilmişdir. Bir molekul antioksidantın və onun çevrilmə məhsullarının təsiri ilə parçalanan KHP molekullarının sayı, yəni katalitik faktor (ν) ilə parçalanma reaksiyasının sürət sabiti K hesablanmışdır. Məlumdur ki, bir molekul sianat iki molekul kumilhidroperoksidini parçalayır. Lakin kükürd atomu rodanid (SCN) fragmentində yerləşdikdə KHP parçalaması min dəfələrlə artmış olur. Cədvəldən görüldüyü kimi katalitik faktorun qiyməti 30000-95000 hüdudunda dəyişir. Ən yüksək katalitik faktora (III) birləşməsi malik olub və onların qiymətləri müvafiq olaraq 95000-ə çatır. Katalitik faktorun sürət sabitinin qiyməti isə $15.00-48.05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alır. Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, tədqiq etdiyimiz birləşmələr kombinə təsirinə malik olan antioksidantlar sinfinə aiddirlər. Çünki onlar kumilperoksid radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olub, oksidləşmə zəncirini qırır və həmçinin kumilhidroperoksiddə təsir edərək, onu molekulyar məhsullara katalitik parçalayır.

Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan antioksidantlar peroksid radikalları ilə reaksiyaya girdikdən sonra hidroperoksidin parçalanma reaksiyasında katalitik aktivliyini tam itirir.

Beləliklə, sintez olunmuş antioksidantlar oksidləşmə prosesində ilkin oksidləşmə məhsulu olan və yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olan peroksid radikalları ilə reaksiyaya girir və əsas hissəsi bu reaksiyaya sərf olunur. Hidroperoksid əmələ gəldikdən sonra yerdə qalan hissəsi onu katalitik parçalayır və antioksidant kimi daha aktiv olan məhsullara çevrilir. Bir sözlə, bu növ antioksidantlar öz imkanlarını tam istifadə edə bilmir.

Bunu nəzərə alaraq, aktiv maddələrin əvvəlcədən əmələ gəlməsi üçün tədqiq olunan antioksidantları oksidləşmə prosesinə daxil etməzdən əvvəl onlara hidroperoksidlə təsir etmişdirlər.

Müxtəlif nisbətdə götürülmüş antioksidant - hidroperoksid qarışığını və müxtəlif müddət saxlanılmış bu qarışıqları oksidləşmə prosesinə daxil etdikdə ilkin antioksidantla müqayisədə qarışığın antioksidant təsiri bir neçə dəfə artmışdır.

Beləliklə, məqsədyönlü sintez edilmiş antioksidantların təsir mexanizmi öyrənilərək və alınmış nəticələr araşdırılaraq bu antioksidantların imkanlarından tam istifadə etmək yolu müəyyənləşdirilmişdir.

Yuxarıda qeyd olunanlardan göründüyü kimi, tədqiq olunan birləşmələr kumilperoksid radikallarını dəf edərək oksidləşmə zəncirini qırır, kumilhidroperoksidlə oksidləşərək kumilhidroperoksidi katalitik olaraq parçalayan və peroksid radikallarını daha effektiv dəf edən maddələrə çevrilir. Bir sözlə tədqiq olunan maddələr kombinə təsirə malik antioksidantlardır.

ƏDƏBİYYAT

1. Гарибов Э.Н., Рзаева И.А., Шыхалиев Н.Г., Кулиев А.И., Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А. Циклические тиокарбамиды в качестве ингибиторов окисления кумола // Журнал прик.хим. 2010, т.83, №4, ст.655-659.
2. Т.К.Акчурина, В.М.Фарзалиев, Рзаева И. и др. Термическая стабильность производных тиранов как присадок к смазочным маслам, Нефтепереработка и нефтехимия, 2016, ст.36-38.
3. Фарзалиев В.М., Магеррамов А.М., Байрамова М.Р. и др. Антиокислительное свойство 2-пропилфенол и их аминометилных производных // ЖПХ, 2008, т. 81, № 1, ст.78-81.
4. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М. и др. Синтез бисазометинов и исследование их в качестве ингибиторов в просесе окисление кумола // Нефтехимия, 2001, т. 41, № 2, с.153-157.
5. Рзаева И.А. Антиокислительные свойства триазинтионов, Journals of Qafqaz University, 2016, v.4, №4, p.67-75.
6. Фарзалиев В.М, Магеррамов А.М, Аллахвердиев М.А, Рзаева И.А. 3-за-мешенных тие-таны и эффективные ингибиторы окисление кумола // Журнал прик.хим., 2001, т. 74, №1, с.110-112.
7. Фарзалиев В.М. Аллахвердиев М.А., Рзаева И.А. Ингирующие свойства пространственно-затрудненных перфторсодержащих фенола и фенолсульфида при окислении кумола // Журнал прик.хим., 1994, т. 67, №6, с.1024.
8. Qəribov E.N., Rzayeva İ.Ə., Sadıxova N.D., Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.Ə. Rodanidlərin antioksidləşdirici xassəsi // Bakı Universitetinin xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, (Bakı), 2009, №2, s.12-16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АЛКИЛ И АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РОДАНИДОВ

В.М. Фарзалиев, З.Т. Мамедова, А.Х. Гасанли, И.А. Рзаева, Е.Н. Гарибов, С.Р. Сукаев, Н.М. Григорьева

Статья посвящена реакции взаимодействия алкилбромидов с роданидом аммония и синтезу новых алкил и арилпроизводных роданидов. Установлено, что исследуемые вещества подавляют кумилперекисные радикалы и обрывают цепь окисления, превращаясь в ве-

щества, которые еще более эффективно катализируют распад кумилгидроперекисных радикалов. Одним словом, исследуемые вещества являются антиоксидантами комбинированного воздействия.

Ключевые слова: алкилбромид, аммоний-роданид, антиоксидант, кумилпероксид, кумилгидропероксид.

INVESTIGATION OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF NEW ALKYL AND ARYL RODANIDS

V.M. Farzaliyev, Z.T. Mammadova, A.H. Hasanli, I.A Rzayeva, E.N.Garibov, S.R.Sucayev, N.M. Grigoreva

The article is devoted to the reaction of alkylbromides in rhodanid ammonia and synthesis of new alkyl and arylderivatived rodanidov. It has been established that the investigated compounds break the oxidation chain by suppressing the cumulperoxidic radicals and oxidize with ghalhydroperoxide and converted to the catalytically disintegrate the silicon hydroxide and convert the peroxide radicals into more effective agents. Overall, the investigated ingredients are the antioxidants of cobinations.

Keywords: alkylbromide, ammonium-rodanid, antioxidant, kumilperoxide, kumilhydroperoxide.

Rəyçi: k.f.d., dos. C.S. Mehdiyev