

KİMYA

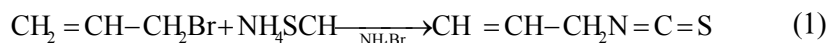
KUMOLUN OKSİDLƏŞMƏSİNƏ
İZOTİOSİANATLARIN TƏSİRİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, S.Ə.ŞAMXALOVA, İ.Ə.RZAYEVA,
K.A.GÜLİYEVA, E.N.QƏRİBOV, V.M.FƏRZƏLİYEV,
M.A.ALLAHVERDİYEV

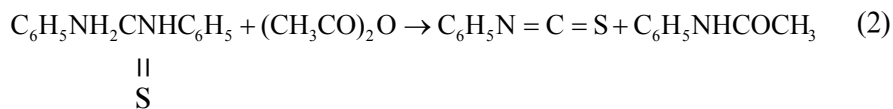
Müxtəlif izotiosianatlar və onlara qohum olan birləşmələr sintez olunmuş və onların antioksidləşdirici xassələri model reaksiyalarda tədqiq edilmişdir. Aparılan araşdırmalardan məlum olmuşdur ki, sintez edilən birləşmələr kumolperoksid radikalının qırılmasında fəal iştirak edir və əmələ gələn kumolhidroperoksidi katalitik molekulyar məhsullara parçalayır.

Müxtəlif sinif kükürd üzvi birləşmələrin sintezi və onların quruluşu ilə antioksidləşdirici xassəsinin arasında əlaqənin tədqiq edilməsi sahəsində araşdırmaları davam etdirərək [1-8] təqdim olunan məqalədə müxtəlif izotiosianatlar və onlara qohum olan birləşmələr sintez edilmiş və onların antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyada öyrənilmişdir.

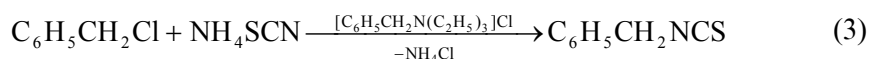
Məlumdur ki, izotiosianatların ilk alınma üsullarından biri tiosianatların izomerləşmə qabiliyyətindən istifadə edilərək onların termiki yenidən qruplaşmasıdır. Adətən bu üsulda alkil və alkenil hallogenidləri izotiosianat duzları ilə qızdırmaqla izotiosianatlara çevrilir. Məhz bu üsuldan istifadə edərək, allilbromidin amoniumtiosianat ilə qızdırılmasından allilizotiosianat sintez edilmişdir [9]:



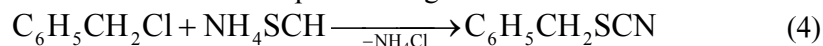
Fenilizotiosianat Verner reaksiyasından (2) istifadə edilərək difenil-iokarbamidin sirkə anhidridi ilə birgə reaksiyası vasitəsi ilə alınmışdır [10]:



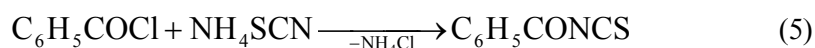
Benzilxloridin ammonium-tiosianat ilə reaksiyasını benziltriethylammonium – xloridin iştirakı ilə apardıqda benzilizotiosianat (3) alınır [11]:



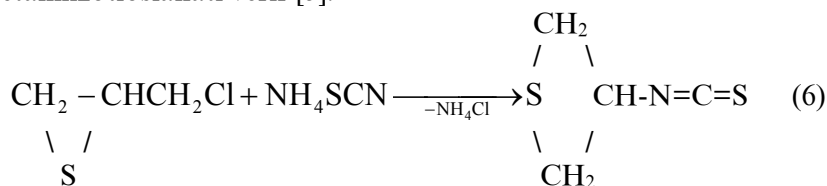
Əgər benziltriethylammoniumxloriddən istifadə edilməzsə, reaksiya əsasən benziltiosianatın alınması istiqamətində gedir:



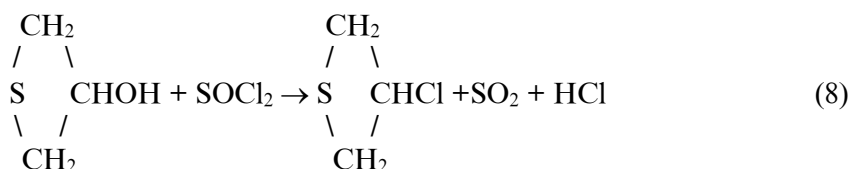
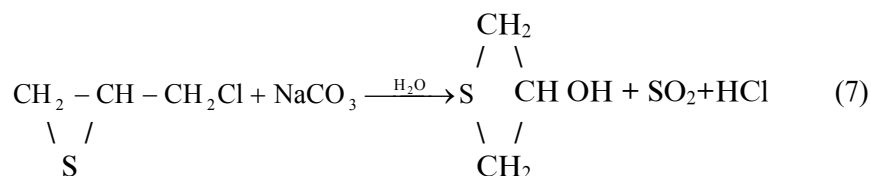
Benzilxlorid ilə ammoniumtiosianatın qarşılıqlı reaksiyasından yüksək çıxımla benzoilzotiosianat alınır [12]:



Su mühitində 1,2-epitio-3-xlorpropanın ammonium-tiosianat ilə reaksiyası tianilzotiosianatı verir [5]:

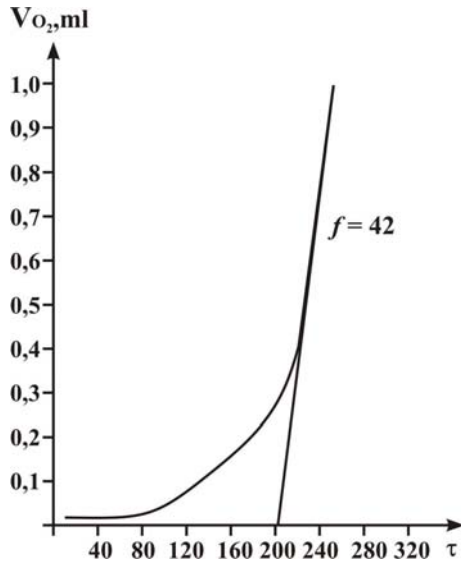


1,2-Epitio-3-xlorpropan ilə natriumkarbonatın birgə reaksiyasından alınan 3-tietanola tionilxlorid ilə təsir etdikdə 3-xlortietana (8) çevrilir [13]:



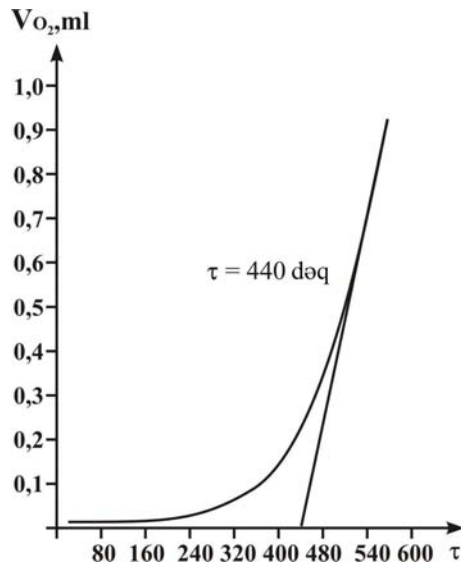
Sintez olunmuş birləşmələrin (1-8) fiziki-kimyəvi sabitləri ədəbiyyat məlumatlarına uyğun gəlir [5,9-13]. Onların quruluşu həmçinin IQ, ^1H , ^{13}C NMR spektraskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Təmizlikləri isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə yoxlanılmışdır.

Sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) antioksidləşdirici aktivliyini qiymətləndirmək üçün model karbohidrogen kimi kumoldan istifadə edilmişdir. Çünkü onun oksidləşmə mexanizmi lazımı qədər öyrənilmişdir. Bu birləşmələrin iştirakı ilə kumolun avtooksidləşməsi göstərdi ki, onlar oksidləşmə prosesini effektivli dərəcədə ləngidir. 1-ci şəkildə benzilitiosianatın (4) iştirakı ilə kumolun oksidləşməsinin kinetik əyrisi göstərilir.



Şəkil 1. Benzilrodanidin (2) iştirakı ilə kumolun oksidləşməsinin kinetik əyrisi

Azodiizobutisonitrilin (AİBN) inhisirləşməsi ilə kumolun oksidləşməsi sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) iştirakı ilə 60°C-də oksidləşməsindən $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ məlum oldu ki, kumolperoksid radikalları ilə reaksiyaya girir və oksidləşmə zəncirini qırır (Bax şəkil 2).



Şəkil 2. Benzilrodanidin (2) iştirakı ilə kumolun inisiator iştirakında oksidləşməsinin kinetik əyrisi. $[AIBN]=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $T=60^\circ\text{C}$, $[InH]=3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

İnduksiya dövrünün (τ ind.) qiymətinə stexiometriya əsasən ingibitorlaşmanın əmsalı (f) hesablanmışdır. f kəmiyyəti bir molekul ingibitorun və onun çevrilmə məhsulunun qırılan oksidləşmə zəncirinin sayını göstərir və aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$f = \frac{\tau_{\text{ind.}} \cdot W_{\text{ind.}}}{[\text{InH}]_0}$$

$\Delta[\text{O}_2] \sim f(t)$ asılılığı.

$\Delta[\text{O}_2]^- \sim \varphi(t^{-1})$ asılılığına çevrilmiş və alınan əyrinin tangens bucağı aşağıdakı düsturla tapılır.

$\tau_{\text{ind.}}$ - induksiya dövrü,

$W_{\text{ind.}}$ - inhisirləşmənin sürəti,

$[\text{InH}]_0$ - ilkin inhibitorun qatılığı.

Tədqiq olunan ingibitorları (1-8) ilə peroksid radikallarının qarşılıqlı reaksiyasının sürət sabiti (K_7) oksigenin udulmasının kinetikasına görə hesablanmışdır [14]. Onu hesablamaq üçün oksigenin udulmasının kinetik əyrisində $\Delta[\text{O}_2] - t$ koordinatına köçürülməsinə əsasən meylin tangens bucağı aşağıdakı düsturla tapılır:

$$\text{tg}\alpha = \frac{f \cdot K_7 [\text{InH}]_0}{K_2 \cdot [\text{RH}] \cdot W_{\text{ind.}}}$$

K_7 kəmiyyəti tapılır.

$$K_7 = \frac{\text{tg}\alpha \cdot K_2 [\text{RH}] \cdot W_{\text{ind.}}}{f \cdot [\text{InH}]_0}$$

K_2 – zəncirin yaranmasının sürət sabiti [14-15] olub, ədədi qiyməti $1,51 \text{ l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$ bərabərdir. $[\text{RH}] = 7,17 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$.

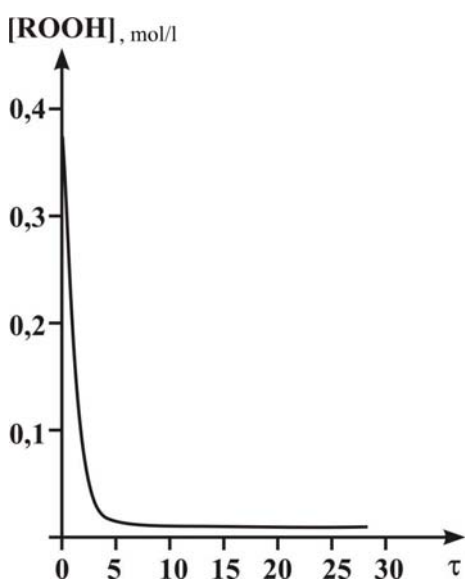
Cədvəldə sintez edilmiş birləşmələrin ingibitorlaşmanın stexometriya əmsallarını (f) bir-biri ilə müqayisə etdikdə görürük ki, onun qiyməti əsasən 0.24-1.92 intervalında dəyişir. İzotiosianatları (1-3, 5-6) bir-biri ilə müqayisə etdikdə görürük ki, ən yüksək qiymət benzoilizotiosianata (5) aiddir. Lakin tədqiq olunan birləşmələr arasında ən yüksək ingibitorlaşma effektinə benzilrodanid və ya benziltioizosianat (4) $f=42,00$ qabildir. Benziltiosianatın (4) belə yüksək ingibitorlaşma effektinə malik olmasını məlum nəzəri mülahizələr ilə izah etməkdə çətinlik çəkirik. Fakt ondadır ki, onun induksiya dövrü də 440 dəqiqəyə bərabərdir. İngibitorlaşmanın sürət sabitinin qiymətində benzilizotiosianat olan halda ən yüksək olub $8,05 \text{ l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bərabər olur. Tədqiq edilən ingibitorlaşmanın sürət sabiti $2,00-2,70 \text{ l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ intervalında dəyişir. İzotiosianatlar arasında K_7 -in qiyməti benzoilizosianatda (5) $2,70 \text{ l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ olur.

Sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) kumolhidroperoksid ilə reaksiyası xlorbenzol məhlulunda 110°C-də azot mühütündə aparılmışdır. Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, bütün tədqiq edilən birləşmələr kumolhidroperoksidi katalitik parçalayır. Kumolhidroperoksidin parçalanma əyrisi benziltiosianatın (4) nümunəsində 3-cü şəkildə verilmişdir.

Əyridən görünür ki, avtokatalitik prosesə xas olan S-şəklinə oxşar əyri alınır. Şəkil 3-dən görünür ki, əvvəlcə bir müddət (10 dəqiqə) azca da olsa kumolhidroperoksid sərf edilir və bir qədər induksiya dövrü alınır. Sonra isə kumolhidroperoksidin parçalanma sürəti qatılığının azalmasına müvafiq olaraq azalmağa başlayır. Bu hadisə bir daha onu sübut edir ki, tədqiq edilən birləşmələrin və həmçinin reaksiya məhsullarının hesabına kumolhidroperoksidin parçalanması baş verir. Cədvəldə sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) təsiri ilə kumolhidroperoksidin parçalanmasını xarakterizə edən katalitik faktor (v) və onun sabiti (K) verilmişdir. Katalitik faktoru hesablamaq üçün reaksiyada kumolhidroperoksid artıq götürülür, v kəmiyyəti tədqiq edilən birləşmələrin çevrilmə məhsullarının bir molekulunun neçə molekul kumolhidroperoksid molekulunun parçalanmasını xarakterizə edir. Onu aşağıdakı formul ilə hesablayırlar:

$$v = \frac{[\text{ROOH}]_0 - [\text{ROOH}]_\infty}{[\text{InH}]_0}$$

$[\text{ROOH}]_0$ kumolhidroperoksidin ilkin, $[\text{ROOH}]_\infty$ isə son qatılığını göstərir. $[\text{InH}]_0$ isə inhibitorun ilk qatılığını ifadə edir.



Şəkil 3. Benzilrodanidin (2) təsiri ilə kumolhidroperoksidin parçalanmasının kinetik əyrisi. $T=110^\circ\text{C}$, $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Cədvəldə verilmiş kəmiyyətlərin analizindən aydın olur ki, sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) kumolhidroperoksidi parçalamasının katalitik faktorunun qiyməti 23000-95000 intervalında dəyişir. Bu onu göstərir ki, tədqiq edilən birləşmələrin çevrilmə məhsulunun bir molekulu on minlərlə kumolhidroperoksidi parçalayır, katalitik faktorun sürət sabiti isə 12-46 l·mol⁻¹·s⁻¹ intervalında dəyişir.

Sintez edilən birləşmələr içərisində benziltiosianat (4) (v=95000), izotiosianatlar (1-5) arasında isə benzilizotiosianat (5) (v=82000) ən yüksək katalitik faktora malik olur.

Cədvəl

Sintez edilmiş birləşmələrin (1-8) kumolperoksid radikalları ilə reaksiyanın və kumolhidroperoksidin parçalanmasının kinetik parametrləri

Birləşmənin №-si.	Birləşmənin formulu	T=60°C			T=110°C			τ dəq.
		[lnH]·10 ⁵	f	K ₇ ·10 ⁻⁴ , l/mol·san	[lnH]·10 ⁴	K ₈ , l/mol·san	v	
1.	CH ₂ =CH-CH ₂ N=C=S	5	0.40	2.13	5	25	55000	65
2.	C ₆ H ₅ N=C=S	5	1.80	2.20	0.5	42	78000	84
3.	C ₆ H ₅ CH ₂ N=C=S	5	1.03	2.50	5	18	45000	110
4.	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \quad \text{CHN}=\text{C}=\text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$	5	0.96	2.23	5	32	78000	80
5.	C ₆ H ₅ CON=C=S	5	1.92	2.70	5	23	82000	95
6.	C ₆ H ₅ CH ₂ SCN	5	42.00	8.05	5	34	95000	440
7.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \quad \text{CHCl} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$	5	0.80	2.70	5	46	28000	110
8.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \quad \text{CHOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$	5	0.24	2.00	5	12	23500	100

Yuxarıda aparılan tədqiqatlardan belə nəticəyə gəlmək olur ki, bütün tədqiq edən antioksidantlar kombinə təsirinə malik olan antioksidantlara aid olub, həm peroksid zəncirini qırır və həm də kumolun oksidləşmə reaksiyasında alınan kumolhidroperoksidi katalitik olaraq molekulyar məhsullara parçalayır.

ƏDƏBİYYAT

1. Аллахвердиев М.А., Гусейнова А.Т., Фарзалиев В.М., Рзаева И.А. // Нефтехимия, 1989, т.29, № 2, с.275
2. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Рзаева И.А. // Журнал прикладной химии, 1994, т.67, № 6, с.1024.
3. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Рзаева И.А. // Нефтехимия, 1998 т. 38, № 2, с.137.
4. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Бабаев С.С., Акперов Н.А. // Нефтехимия 1995, т.35, № 2, с.136.
5. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Магерремов А.М., Рзаева И.А., Халилова А.З. // Журнал прикладной химии, 2001, т.74, № 1, с.110.
6. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Рзаева И.А., Алиев Ш.Р., Халилова А.З. // Нефтехимия, 2001, т.41, № 2, с.153.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Саттарзаде Р.И., Рзаева И.А. // Журнал прикладной химии, 2001, т.74, № 12, с.2023.
8. Cavadova L.A., Məhərgəmov A.M., Rzayeva İ.Ə., Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.A. // Kimya problemləri jurnalı, 2005, № 3, s.44.
9. Химическая энциклопедия, М. Т.1, 1988, с.179.
10. Vuu-hoi N.D., Xoung M.O., Nam N.H. // J.Chem.Sos. 1955, № 7, p. 1573-1580.
11. Dictionari og Organic Compounds. Eds. Heibron, H.M. // Bunbury 1949, vol.1, p.248.
12. Dains F.B. Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl izothiocyanates and their Use in synthesizing Heterocyclic Compounds. // J.Amer. Chem. Sos. 1934, v.56, № 3, p. 719-721.
13. Adams E.R., Ayad K.N., Quen A. // J. Chem. Sos. 1960, № 6, p.2665-2673
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: 1965, 375 с.
15. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия, 1976, т.16, № 3, с.366-368.

ИЗОТИОЦИОНАТЫ АНТИОКСИДАНТЫ ПРЕДОТВРАЩАЮЩИЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА

**А.М.МАГЕРРАМОВ, С.А.ШАМХАЛОВА, И.А.РЗАЕВА, К.А.ГЮЛИЕВА,
Е.Н.ГАРИБОВ, В.М.ФАРЗАЛИЕВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**

АННОТАЦИЯ

Синтезирован и исследованы антиокислительные свойства различных изотиоционатов и родственных им соединений в модельных реакциях. Из проведенных исследований было выявлено, что синтезированные соединения активно участвуют в распаде радикалов кумолпероксида и образующийся кумолгидропероксид превращается в молекулярно-каталитические продукты.

**ISOTHOOCYANATES ARE ANTIOXIDANTS, WHICH PREVENTED
OF THE OXIDATION OF CUCULENE**

**A.M.MAHERRAMOV, S.A.SHAMHALOVA, I.A.RZAEVA, K.A.GULIEVA,
E.N.QARIBOV, V.M.FARZALIYEV, M.A.ALLAHVERDIYEV**

ABSTRACT

Have been synthesized and investigate ant oxidizing properties of the ditterent isothiocyanates and related compounds in model reactions. Have been exposed, that the synthesized compounds take an active part in elecay of cumene peroxide radicals, and the obtainedcumene hydro peroxide turnes into molecular catalytic products.