

KİMYA

FƏZAÇƏTİN FENOLUN KÜKÜRD LÜ TÖRƏMƏLƏRİNDƏ
«İKİNCİ İNHİBİTORLAŞMA» NIN TƏDQIQIA.M.MƏHƏRRƏMOV*, R.Y.ƏHMƏDOV**, İ.Ə.RZAYEVA**,
V.M.FƏRZƏLİYEV**, M.Ə.ALLAHVERDİYEV*

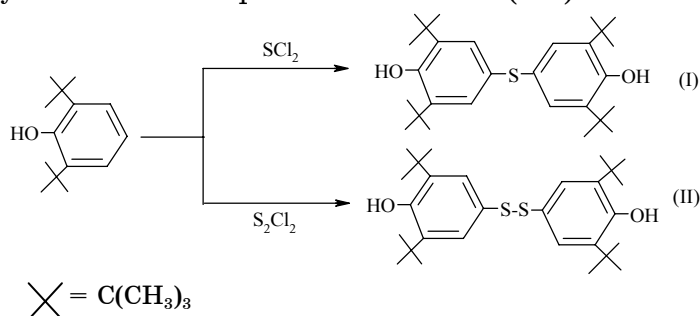
*Bakı Dövlət Universiteti

**AMEA-nın akad.Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu

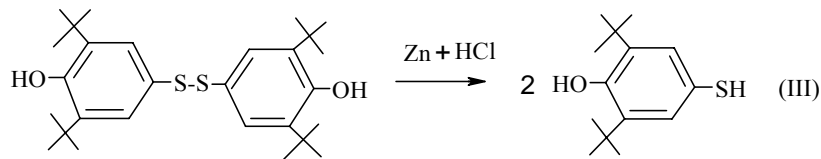
2,6-Diüçlübutilfenolun və onun xlorometilləşmə məhsulu müxtəlif kükürdləşdirici agentlərin təsirindən sulfidhidril törəmələrinə və onların mono-, disulfidlərinə çevrilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələr ilkin halda və kumilhidroperoksidilə 90 gün oksidləşdirdikdən sonra model reaksiyalarda antioksidləşdirici xassəsi tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, oksidləşmiş məhsulların antioksidləşdirici xassəsi minlərlə dəfə yüksəlir və onlarda «ikinci inhibitorlaşma» hadisəsi müşahidə edilir.

Məlumdur ki, 2,6-diüçlübutilfenol və ya başqa sözlə, fəzaçətin fenol və onun müxtəlif törəmələri çox mühüm əhəmiyyət kəsb edən birləşmələr sinfinə daxil olub, motor yanacaqları və sürtkü yağlarının stabilizasiyasında, polimerlər və kauçukun termooksidləşmə destruksiyasının ləngidilməsində və eləcə də, tərkibində yağları saxlayan məhsulların və hətta qida kimi istifadə olunan yağların oksidləşməsinin qarşısını alan antioksidantdır [1-4]. Digər tərəfdən 2,6-diüçlübutilfenol olduqca spesifik quruluşa malik birləşmə olub, öz kimyəvi xassəsinə görə digər sinif fenol birləşmələrindən fərqlənir. Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, fəzaçətin fenolların kükürdlü birləşmələrinin sintezi və onların quruluşu ilə antioksidləşdirici xassələri arasında əlaqəni müəyyən etmək sahəsində tədqiqatları davam etdirərək [5-13], 2,6-diüçlübutil-4-merkaptofenol və onun analogları aşağıdakı sxem üzrə sintez edilmişdir.

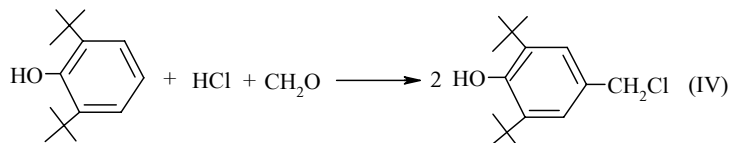
Əvvəlcə 2,6-diüçlübutilfenol kükürd 1- və kükürd 2-xlorid arasındakı reaksiyasından müvafiq sulfid və disulfid (I-II) sintez edilmişdir:



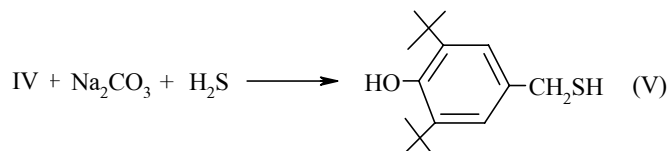
Müvafiq disulfidi (II) hidrogenlə reduksiya etdikdə, 2,6-diüçlübutil-4-merkaptofenol (III) alınır:



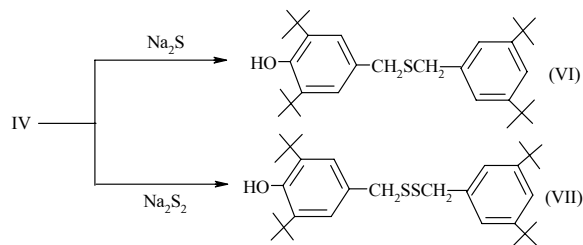
Blan reaksiyası üzrə 2,6-diüçlübutilfenolu xlormetilləşdirdikdə, 2,6-diüçlübutil-4-xlormetilfenola (IV) çevrilir:



Alınmış xlormetil törəməsi (IV) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ qarışığı ilə təsir etdikdə, 2,6-diüçlübutil-4-merkaptometilfenola çevrilir:



IV birləşməsini natrium-sulfid və natrium-disulfid ilə işlətdikdə, müvafiq sulfid (IV) və disulfidi (VII) sintez etmək olur:



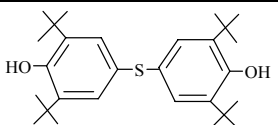
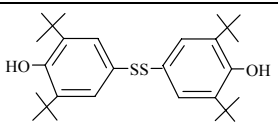
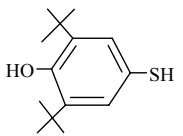
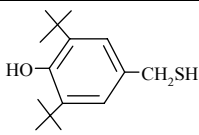
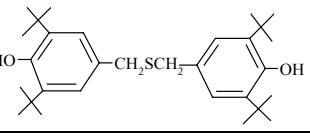
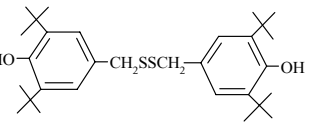
Sintez edilmiş birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri ədəbiyyat məlumatlarına [1, 14] uyğun gəlir.

Sintez edilmiş birləşmələrin (I-VII) quruluşu ilə antioksidləşdirici xassəsi arasındakı əlaqəni öyrənmək üçün kumilperoksid radikalları və kumilhidroperoksidə görə reaksiyaya girmə qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. Bunun üçün model reaksiyadan istifadə edilmişdir. Model reaksiya 60°C temperaturda xlorbenzol məhlulunda α, α' -azobisizobutironitril (AİBN) inisiatorunun köməyi ilə baş verən oksidləşmə reaksiyasından istifadə edilmişdir. Oksidləşmə reaksiyası monometrik cihazda oksigenin udulmasına görə oksigenin təzyiqinin avtomatik kompensasiyasına əsasən öyrənilmişdir.

Antioksidləşdirici xassəsi tədqiq olunan birləşmələrin qatılığı $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l olmuşdur. Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, sintez edilmiş birləşmələr (I-VII) kumolun inisiatorla oksidləşməsinə ləngidir. İnduksiya dövrünün qiymətinə (τ) görə inhibitorlaşmanın stexiometrik əmsalı (f) hesablanır. İnhibitorun sürət sabiti (κ_7) kumilperoksid radikallarına görə məlum üsulla [15] hesablanmışdır. Reaksiyanın kinetik parametrləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Sintez edilmiş birləşmələrin (I-VII) kumilhidroperoksid radikalları ilə reaksiyanın və kumilhidroperoksidin parçalanmasını xarakterizə edən kinetik parametrlər

Birləşmələrin №-si	Kimyəvi formulu	T=60 °C		T=110 °C	
		f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	κ l/mol·s	ν
I		1,75	2,03	10,42	20500
II		2,28	2,15	19,26	45000
III		1,96	2,26	9,50	6950
V		2,31	1,83	13,17	17200
VI		2,12	1,40	12,11	36000
VII		2,25	1,65	15,16	56300

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, tədqiq edilən birləşmələrdə f -in qiyməti 1,75-2,31 arasında dəyişir. f ən yüksək qiyməti (2,31) 2,6-diüçlübutil-4-merkaptometilenfenol (V) birləşməsindən alınır. Sulfhidril qrupu birbaşa benzol nüvəsi ilə birləşdiyi halda, $f=1,96$ olur. Bu onu göstərir ki, benzol halqasında π əlaqələri kükürdün d orbitalının elektronları ilə əlaqədə olur.

Aparılan tədqiqatlardan məlum olur ki, sintez edilmiş birləşmələri (I-VII) 110°C-də xlorbenzol məhlulunda kumilhidroperoksid ilə reaksiyaya girərək onları molekulyar məhsullara katalitik parçalayır. Kumil-

hidroksidin fəzaçətin fenolun kükürdlü (I-VII) birləşmələrin təsiri ilə parçalanmasının kinetik əyrisində iki sahə müşahidə olunur. Reaksiyanın əvvəlində bir qədər induksiya dövrü müşahidə edilir. Bu dövr ərzində azacıq miqdarda kumilhidroperoksid sərf olunur. Sonra isə kumilhidroperoksid katalitik olaraq parçalanır. Bu onu göstərir ki, əvvəlcə fəzaçətin fenolun kükürdlü törəmələrində (I-VII) proses iki ardıcıl mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə antioksidant kumilhidroperoksidi ilə reaksiyada digər məhsul əmələ gətirir. Sonra əmələ gələn fəal məhsul ikinci mərhələdə kumilhidroperoksidi katalitik parçalayır. Beləliklə, fəzaçətin fenolun kükürdüzvü törəmələrinin təsiri ilə kumilhidroperoksidin parçalanması ilkin məhsulların təsiri ilə baş verir.

Kumilhidroperoksidin [KHP] fəzaçətin fenolun kükürdlü törəmələrinin təsiri ilə katalitik parçalanmasının ilkin sürəti aşağıdakı tənlik ilə ifadə olunur:

$$W_0 = k [\text{InH}][\text{KHP}]$$

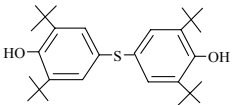
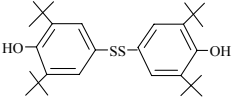
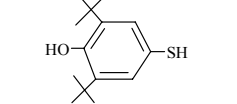
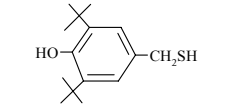
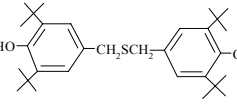
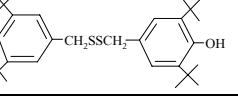
Fəzaçətin fenolun kükürdlü törəmələrinin (I-VII) təsiri ilə kumilperoksidin katalitik parçalanmasının sürət sabitinin qiyməti ($K \cdot l/mol \cdot s$) və bir molekul fəzaçətin fenolun kükürdlü törəmələrinin təsiri ilə parçalanan kumilhidroperoksid mollarının sayı (ν) cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1-in analizindən görünür ki, molekulunda disulfid fragmenti olan birləşmələr ən yüksək katalitik faktora (ν) malikdir. II birləşmə üçün $\nu = 45000$, (VII) disulfid birləşməsində isə $\nu = 56300$. Analoji olaraq katalitik parçalanmanın sürət sabiti də II birləşmə üçün $k = 19,26 l/mol \cdot s$ bərabərdir. Ən aşağı katalitik faktora (ν) və katalitik parçalanmanın sürət sabiti ($\nu = 6900$, $k = 9,5 l/mol \cdot s$) 2,6-diüçlübutil-4-merkaptofenolda (III) müşahidə edilir.

Sintez edilmiş birləşmələri (I-VII) 90 gün müddətində kumilhidroperoksid ilə oksidləşdirdikdən sonra, onun kumilhidroperoksid radikalı ilə reaksiyasının kinetik parametrləri cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəl 1 və cədvəl 2-də verilmiş kinetik parametrləri ilə müqayisə etdikdə görünür ki, (I) birləşməsi üçün f -in qiyməti 1,75 olduğu halda, hətta qatılıq $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l olmasına baxmayaraq, 90 gündən sonra f -in qiyməti 57000 olur. (II) birləşmə üçün də analoji hal müşahidə olunur. Yəni cədvəl 2-dən görüldüyü f -in qiyməti 63900-ə çatır. (V) birləşməsi üçün f -in qiyməti 84000-ə çatır. Eləcə də (I) birləşmənin inhibitorlaşmanın sürət sabitinin qiyməti (κ_7) 4-dəfədən artıq olub, 7,17 l/mol·s çatır. κ_7 -in qiyməti də (V) birləşməsində ən yüksək qiymət alır ($\kappa_7 = 25,6 l/mol \cdot s$). Sulfidhidril qrupu benzil radikalında olarkən, benzol halqası ilə heç bir əlaqə olmur, başqa sözlə, molekulda olan π əlaqələrindəki elektron sıxlığı ilə kükürd atomunda olan d orbitalının elektronları ilə heç bir əlaqə olmur.

Tədqiq olunan birləşmələrin (I-VII) oksidləşmə məhsullarının induksiya dövrünün qiymətlərinin analizi göstərir ki, oksidləşmə məhsullarının induksiya dövrü (τ) məlum inhibitordan 4-5 dəfə çox kumolun oksidləşməsini ləngidir. Bununla da kumilhidroperoksidi ilə oksidləşmiş məhsullarda «ikinci inhibitorlaşma» hadisəsi baş verir və antioksidantların fəallığı min dəfələrlə artmış olur.

Sintez edilmiş birləşmələrin (I-VII) kumilhidroperoksid ilə
90 gün saxladıqdan sonra kumilhidroperoksid radikalı ilə reaksiyasının kinetik parametrləri **Cədvəl 2**

Birləşmələrin №-si	Kimyəvi formulu	90 gün saxlamaqdan sonra																	
		1 gün			10 gün			20 gün			30 gün			60 gün			90 gün		
		τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s	τ	f	$\kappa_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s
I		45	9500	35.13	80	17000	17.12	130	28000	12.50	175	38000	9.30	220	45000	7.17	265	57000	6.15
II		55	11300	21.20	100	14000	19.16	150	22700	14.62	200	40000	11.51	250	51000	8.90	310	63900	7.75
III		60	10250	51.30	130	12500	30.03	170	20500	16.90	220	34000	12.81	265	48000	9.16	320	61000	10.17
V		75	18000	68.40	150	36000	37.30	200	48000	30.81	250	60000	27.32	300	72000	25.6	350	84000	24.70
VI		45	10800	29.00	60	14400	23.9	95	22800	15.50	140	33600	11.00	200	48000	8.06	245	58800	7.04
VII		60	14400	57.00	115	27600	31.5	170	40800	26.00	225	54000	21.03	275	66000	18.60	325	78000	13.5

ƏDƏBİYYAT

1. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972, 350 с.
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Пер. с нем. Ленинград, Мир, 1972, 644 с.
3. Химическая энциклопедия. М.: Из.-во «Советская энциклопедия», 1988, т.4, с.90-92.
4. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., 1978, v.2, N.Y. [a.o.], p.72
5. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Саггарзаде Р.И., Рзаева И.А. // Журнал прикладной химии, 2001, т.74, №12, с.2023-2026.
6. Кулиев Ф.А., Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Воронков М.Г. // ЖОрХ, 1981, т.17, №18, с.1699-1703
7. Меджидов А.А., Касумов В.Т., Аллахвердиев М.А. и др.//ЖОХ, 1982, т.52, №1, с.101-106.
8. Кулиев А.М., Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Мамедов Ч.И. и др. // ЖОХ, 1982, т.52, №9, с.2122
9. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Рзаева И.А. и др. // Журнал прикладной химии, 1994, т.67, №6, с.1025-1028
10. Магеррамов А.М., Саггарзаде Р.И., Фарзалиев В.М., Рзаева И.А., Аллахвердиев М.А. Вестник БУ, естеств.науки, 2000, №3, с.5-10
11. Магеррамов А.М., Саггарзаде Р.И., Фарзалиев В.М., Рзаева И.А., Аллахвердиев М.А. // Вестник БУ, естеств.науки, 2000, №3, с.26-31
12. Гасанов Б.Г., Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А. // ЖОХ, 1988, т.52, №1, с.120-128
13. Əhmədov R.Y., Rzayeva I.Ə., Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.Ə.// Kimya problemləri jurnalı, 2006, №1, s.116-118
14. Müller E., Stegmann H., Scheffler R. // Ann., 1961, B.645, S.79
15. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Федорова В.В. Метод трансформации кинетических кривых как способ оценки эффективности ингибиторов окисления. Препринт. Черноголовка, 1973, с.10-15.

ИССЛЕДОВАНИЯ «ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ» СЕРОПРОИЗВОДНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

**А.М.МАГЕРРАМОВ, Р.Ю.АХМЕДОВ, И.А.РЗАЕВА,
В.М.ФАРЗАЛИЕВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**

РЕЗЮМЕ

2,6-дитретбутилфенол и его хлорметилированные продукты подвергали осернению с различными сернистыми агентами и был превращен в сульфигидрильное производные, а также моно- и дисульфиды.

В модельных реакциях были исследованы антиокислительные свойства синтезированных первичных соединений и продуктов, полученных окислением кумилгидропероксида в течение 90 дней. Было установлено, что антиокислительные свойства продуктов окисления в тысячу раз увеличиваются и, в конечном итоге, в этих соединениях было обнаружено явление «вторичного ингибирования».

**INVESTIGATION OF THE SECONDARY INHIBITION THE
SULPHUR-DERIVATIVES OF THE STERIC HINDERED PHENOL**

**A.M.MAHARRAMOV, R.Y.AHMEDOV, I.A.RZAYEVA,
V.M.FARZALIYEV, M.A.ALLAHVERDIYEV**

SUMMARY

2,6-Ditertbutylphenol and its chloromethylated products treated to sulpholation by different sulphide agents and turned into the sulphurhydryl derivatives, mono- and disulphides.

In model reactions have been investigated anti-oxidated properties of the synthesized primary compounds and the products, which obtained by oxidation of the cumole hydroperoxide during 90 day. Has been established that antioxidative properties of the oxidation products in thousands times and at last in this compounds have been found out the phenomene "secondary inhibition".