

KİMYA**TİETANİLƏVƏZLİ TİOKARBAMİDLƏRİN
ANTIOKSİDLƏŞDİRİCİ XASSƏSİNİN TƏDQIQI**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV*, M.A.ALLAHVERDİYEV*,
R.Y.ƏHMƏDOV**, İ.Ə.RZAYEVA**, V.M.FƏRZƏLİYEV**,
N.M.QRİQORYEVA****

***Bakı Dövlət Universiteti,**

****AMEA-nın Aşqarlar Kimyası İnstitutu
mirze_a@mail.ru**

3-Tietanilizotiosianatın müxtəlif aminlərlə birləşmə reaksiyasının əsasında tietaniləvəzli tiokarbamidlər sintez edilmişdir. Model reaksiyalarda sintez edilmiş birləşmələrin inhibitorluq xassəsi tədqiq edilmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, sintez edilmiş tietaniləvəzli tiokarbamidlər kumolun oksidləşməsində effektiv inhibitorlardır. Həmçinin tədqiq edilən inhibitorlar ikinci inhibitorlaşma xassəsi göstərir.

Müasir ximnotologiya elminin ən mühüm problemlərindən biri yanacaqları, sürtgü yağlarını və eləcə də, digər neft məhsullarını uzun müddət saxladıqda və ya istismar etdikdə, onların oksidləşmə prosesindən mühafizə etməkdən ibarətdir. Yanacaqları və sürtgü yağlarını oksidləşmədən mühafizə etmək üçün antioksidləşdirici aşqarlardan istifadə edilir. Hazırda xalq təsərrüfatında antioksidləşdirici aşqar kimi alkilfenollar, aminofenollar, müxtəlif sulfidlər, ditiofosfat turşusunun metal duzları və s. geniş istifadə edilir [1].

Ədəbiyyatda kükürdüzvlü birləşmələrin antioksidləşdirici xassələrini xarakterizə edən çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri dərc edilmişdir. Tədqiqat obyektini kimi sulfidlərdən, fenolsulfidlərdən, ditiofosfatlardan, ksantogenantlardan, müxtəlif kükürdsaxlayan heterotsikllərdən (fenotiazin, benzotiazol və s.) istifadə edilmişdir [1]. Lakin bizim tədqiqatlara qədər tərkibində kükürd saxlayan tietaniləvəzli tiokarbamidlərin antioksidləşdirici xassəsi az öyrənilmişdir [2-3].

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, tietaniləvəzli tiokarbamidlərin quruluşu ilə antioksidləşdirici xassələri arasındakı əlaqəni müəyyən etmək məqsədilə onların antioksidləşdirici xassələri model reaksiyalarda araşdırılmışdır. Yeri gəlmişkən onu da qeyd etmək lazımdır ki, yanacaqlar və digər neft məhsullarına əlavə edilən aşqarların antioksidləşdirici xassələrini real şəraitdə öyrənmək olduqca mürəkkəb problemdir. Məhz buna görə də, sintez edilmiş birləşmələrin antioksidləşdirici xassələri məlum üsulla model reaksiyalarda tədqiq edilmişdir.

W_i -inisiatorlaşmanın sürəti olub, ədədi qiyməti $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l·san bərabərdir. $[InH]_0$ -inhibitirun başlanğıc qatılığı olub, vahidi mol/l-dir. K_7 -inhibitorun peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürət sabitidir. Onu hesablamaq üçün oksigenin udulması kinetik əyrisində $\Delta[O_2]-t$ koordinatının $\Delta[O_2]^{-1}-t^{-1}$ koordinatına köçürülməsinə əsasən, meylin tangens bucağı aşağıdakı düsturla tapılır [8]:

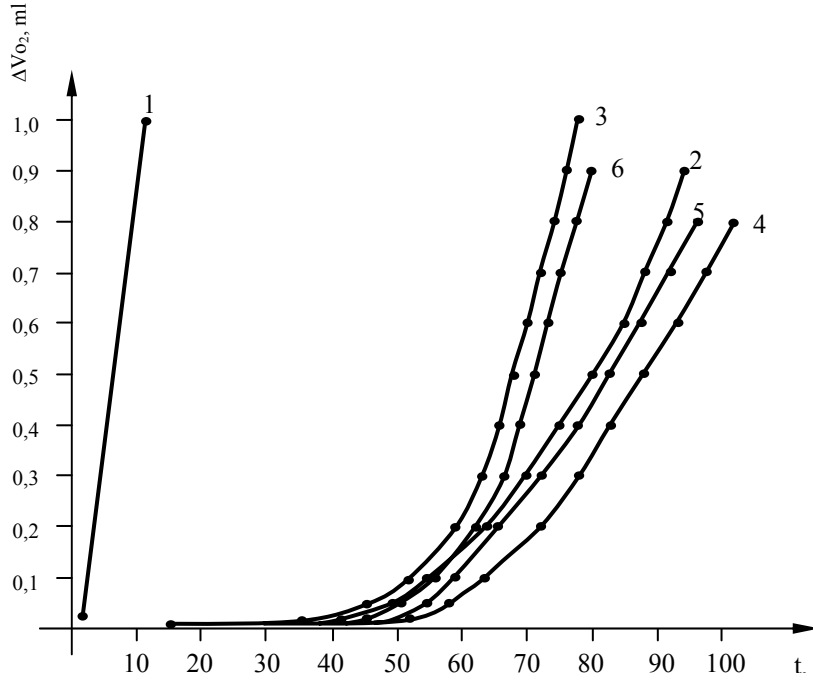
$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{f \cdot K_7 \cdot [InH]_0}{K_2 \cdot [RH] \cdot W_i} \quad (B)$$

A formulasından K_7 tapılır:

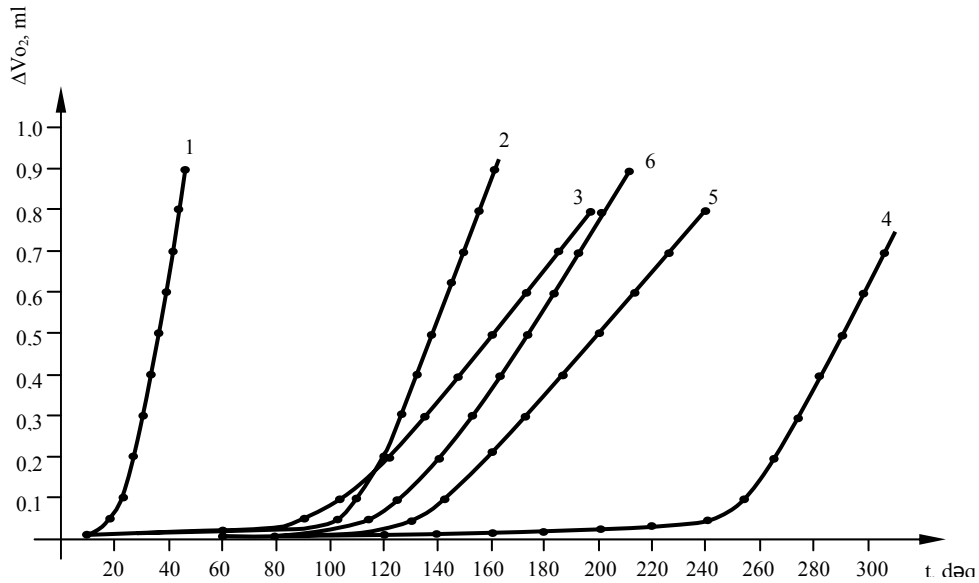
$$K_7 = \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot K_2 \cdot [RH] \cdot W_i}{f \cdot [InH]_0} \quad (C)$$

$K_2=1/51$ l/mol·san, [9] $[RH]=6.9$ mol/l.

Şəkil 1-də tietaniləvəzli tiokarbamidlərin iştirakı ilə kumolun inisiatorla oksidləşməsinin kinetik əyriləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, tədqiq edilən birləşmələr kumilperoksidlə reaksiyaya girərək oksidləşmə prosesini ləngidir. Tədqiq edilən birləşmələr əlavə edilməkdə kumolun oksidləşməsi sabit sürətlə gedir və induksiya dövrü müşahidə edilmir. Lakin 3-tietaniləvəzli tiokarbamidlərin $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l reaksiya mühitinə daxil etdikdə oksigenin udulma sürəti azalır. Şəkil 2-də sintez olunmuş birləşmələrin təsiri ilə kumolun avtooksidləşməsinin kinetik əyriləri verilmişdir. Kinetik əyrilərdən görüldüyü kimi, tiokarbamid törəmələri (2-7) arasında ən böyük induksiya dövrünə (4) birləşməsi (250 dəq.) aiddir.



Şəkil 1. Birləşmələrin (2-6) təsiri ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri (60°C). $[AIBN]=2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $[InH_{2.6}]=3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; 1- inhibitorsuz.



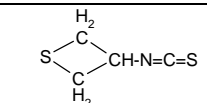
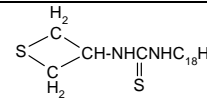
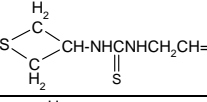
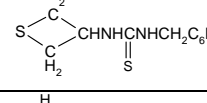
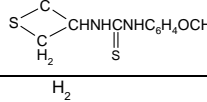
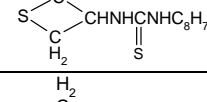
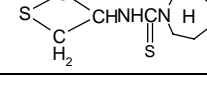
Şəkil 2. Birləşmələrin (2-6) təsirilə kumolun avtooksidləşməsinin kinetik əyriyələri (110°C). $[I_n H_4] = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l; $[I_n H_{2,3,5,6}] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; 1- inhibitoruz.

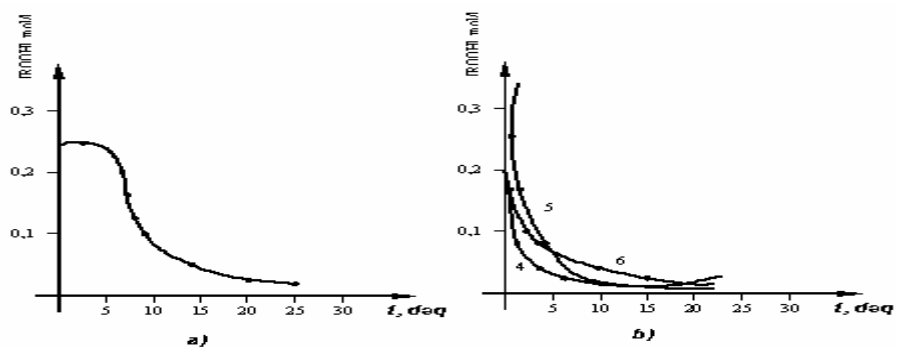
Tədqiq edilən birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsini xarakterizə edən kinetik parametrlər cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, 3-tietanilizosianat (1) molekulyuna tiokarbamid fraqmentini daxil etdikdə onun inhibitorlaşmasını xarakterizə edən f -in qiyməti kəskin sürətdə artır və 0,96-dan 34-ə çatır. Analoji olaraq inhibitorlaşmanın sürət sabitinin qiyməti (K_7) də 2,3-dən 7,05-ə l/mol·san qədər qalxmış olur. Görüldüyü kimi, bu halda da (4) birləşməsinin inhibitorlaşmanın sürət sabitinin qiyməti ($K_7=7,05$) ən yüksəyə çatır.

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, tədqiq edilən birləşmələr, həmçinin, kumilhidroperoksidi katalitik parçalayır. Sintez edilmiş birləşmələrin təsirilə katalitik parçalanmasının kinetik əyrisi S-şəklində olub, avtokatalitik proseslərinə xarakterdir. Yeri gəlmişkən onu qeyd etmək lazımdır ki, digər sinif antioksidantlar, xüsusilə, aminotiolar, fenolsulfidlər də kumilhidroperoksidi parçalayanda, onların kinetik əyrisi S-şəklində olur [10]. Şəkil 3 (a)-dan görüldüyü kimi, əvvəlcə bir müddət (10 dəq.) azca da qısa kumilhidroperoksid sərf edilir və bir qədər induksiya dövrü alınır. Sonra kumilhidroperoksidin parçalanma sürəti qatılığın azalmasına müvafiq olaraq azalır. Bu hadisə onu bir daha sübut edir ki, tədqiq edilən tietaniləvəzli tiokarbamidlərin (2-7) iştirakı ilə, həmçinin, onların reaksiya məhsullarının hesabına kumilhidroperoksidin katalitik parçalanması baş verir [şəkil 3 b].

Cədvəl 1
Sintez edilmiş tietaniləvəzli tiokarbamidlərin (1-7) peroksid radikalları ilə reaksiyasının və kumilhidroperoksidin parçalanmasının kinetik parametrləri

Birl.Nö-si	Formullar	$[I_nH] \cdot 10^{-5}$	T=60°C, [AIBN]=2·10 ⁻² mol/l		T=110°C		
			f	$K_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·san	K_1 , l/mol·san	V	τ , dəq
1		5·10 ⁻⁵	0,96	2,23	32	82000	80
2		5·10 ⁻⁵	2,08	3,27	22,05	58000	120
3		5·10 ⁻⁵	2,20	2,31	30,00	56000	100
4		5·10 ⁻⁵	34,00	7,05	125	586000	250
5		5·10 ⁻⁵	2,20	3,19	30	86000	138
6		5·10 ⁻⁵	2,40	2,35	49	90000	120
7		5·10 ⁻⁵	2,25	2,00	24	72000	95



Şəkil 3. a) Tietanilizotoisianatın (1) təsiri ilə kumilhidroperoksidin parçalanmasının kinetik əyrisi (110°C). $[I_nH_1]=5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.
b) Birləşmələrin (4-6) təsiri ilə kumilhidroperoksidin parçalanmasının kinetik əyriləri (110°C). $[I_nH_4]=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $[I_nH_{5,6}]=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

1-ci cədvəldə tetaniləvəzli tiokarbamidlərin (2-7) təsiri ilə kumilhidroperoksidin katalitik parçalanma reaksiyasının kinetik parametrlərinin qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, bütün tədqiq edilən birləşmələr kumilhidroperosidi parçalayır.

1-(3'-Tietanil)-3-(N-benzilamino)tiokarbamid (4) N-əvəzli tiokarbamidlər içərisində kumilhidroperoksidi parçalayan ən yüksək fəallığa ($\nu=586000$) malik birləşmədir. Naftiləvəzli tiokarbamidin (6) də katalitik faktoru (ν) çox yüksək qiymətə 90000 çatır. ν kəmiyyəti tədqiq edilən birləşmələrin çevrilmə məhsullarının bir molekulu 90000-ə qədər kumilhidroperoksid molekulu parçalanmasını xarakterizə edir.

Cədvəl 2

1- (3'-Tietanil)-3-benziltiokarbamidin (4) kumilhidroperoksidlə bir gün ərzində oksidləşmədən sonrakı kinetik parametrlərin qiyməti

Antioksidant	T=60°C			T=110°C		
	[InH] mol/l	$K_7 \cdot 10^{-4}$, l/mol·san	f	[InH] mol/l	K_1 , l/mol·san	ν
1-(3'-Tietanil) 3-benziltiokarbamid (4)	$5 \cdot 10^{-5}$	7,05	34	$5 \cdot 10^{-5}$	125	586000
1-(3'-Tietanil) 3-benziltiokarbamidin (4) kumilhidroperoksidlə aşağıdakı nisbətlərdəki reaksiyasından alınan nəticələr						
1:2	$5 \cdot 10^{-5}$	36	672	$5 \cdot 10^{-7}$	16666	655000
1:1	$5 \cdot 10^{-5}$	64	480	$5 \cdot 10^{-7}$	35555	815000
1:0,5	$5 \cdot 10^{-7}$	68	2880	$5 \cdot 10^{-8}$	33333	5850000
1:0,1	$5 \cdot 10^{-7}$	41,14	1920	$5 \cdot 10^{-9}$	33335	5650000
1:0,25	$5 \cdot 10^{-7}$	49	2400	$5 \cdot 10^{-9}$	33435	5300000
1:0,05	$5 \cdot 10^{-7}$	41,11	1440	$5 \cdot 10^{-9}$	33534	5000000
1:0,025	$5 \cdot 10^{-7}$	41,03	960	$5 \cdot 10^{-9}$	33633	47500000

Kumilhidroperoksidin sintez edilmiş birləşmələrin təsiri ilə parçalanma sürəti sabitinin qiyməti (K) 24-125 l/mol·san həddində dəyişir. 3-Tietaniləvəzli tiokarbamidlər arasında (4) birləşmənin parçalama sürəti sabiti ən yüksək qiymətə (K=125 l/mol·san) çatır.

Ən yüksək inhibitorluq xassəsi göstərən 1-(3'-tietanil) 3-benziltiokarbamidin (4) bir gün müddətində kumilhidroperoksidlə oksidləşdirdikdə onun «ikinci inhibitorlaşma» xassəsi müşahidə edildi. Bunun üçün (4) birləşməsilə kumilhidroperoksidin müxtəlif qatılıqda oksidləşməsi öyrənilmişdir (bax: cədvəl 2). Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, (4) birləşməsinin kumilhidroperoksiddə olan nisbəti 1:0,025 olduğu halda (bax: cədvəl 2) f-in qiyməti 34-dən 960-a qalxır. K-in qiyməti isə 125 l/mol·san-dan 33633-l/mol·san-ə çatır. Həmçinin, tədqiq edilən (4) birləşməsi katalitik olaraq kumilhidroperoksidi parçalayır. Katalitik faktorun (ν) qiyməti 586000-dən 47500000-ə çatır. Bu onu göstərir ki, tədqiq edilən (4) birləşməsi kumilhidroperoksidlə bir gün ərzində oksidləşdirdikdə «ikinci inhibitorlaşma» xassəsi kəsb edir.

Bütün yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək belə nəticəyə gəlmək olar ki, sintez edilmiş tietaniləvəzli tiokarbamidlər peroksid ra-

dikalları ilə reaksiyaya daxil olaraq oksidləşmə zəncirini qırır, digər tərəfdən də kumilhidroperoksidi katalitik olaraq molekulyar məhsullara parçalayır.

ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985, 358 с.
2. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Бабаев С.С. Акперов Н.А. // Нефтехимия. 1995, т.35, №2, С.136-140.
3. Allahverdiev M. A., Farzaliyev V.M., Shirinova N.A., Akperov N.A., Mustafayev K.N., Babayev S.S. // Azərb. kimya jurnalı, 2000, №4, S. 26-29.
4. Денисов Е.С., Харитонов В.В., Феодорова В.В. //Кинетика и катализ. 1975, т.16, №2, С. 332-340.
5. Гапонова И.С., Федотова Т.В., Ценалов В.Ф., Шувалов В.Ф., Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. 1971, т.12, №5, С.1137-1143.
6. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Д.Ж., Тупс Э. Органические растворители. Пер.с англ. М., ИЛ, 1958, 518с.
7. Карножицкий В.К. Органические перекиси. Пер. С франц. М.: ИЛ, 1964, 154 С.
8. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 С.
9. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, 712 с.
10. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Рзаева И.А.//Нефтехимия, 1998, т.38, №3, С. 901-908.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТИЕТАНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТИОКАРБАМИДОВ

**А.М.МАГЕРРАМОВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ, Р.Я.АХМЕДОВ, И.А.РЗАЕВА,
В.М.ФАРЗАЛИЕВ, Н.М.ГРИГОРЬЕВА**

РЕЗЮМЕ

Синтезированы тиетанилзамещенные тиокарбамиды на основе 3-тиетанилизоцианата с различными аминами. Исследованы ингибирующие свойства синтезированных соединений в модельных реакциях. Установлено, что синтезированные тиетанилзамещенные тиокарбамиды являются эффективными ингибиторами в процессе окисления кумола, а также они проявляют свойства вторичного ингибирования.

INVESTIGATIONS OF ANTIOXYDATIVE PROPERTIES OF THIETHANYL SUBSTITUTED THIOCARBAMIDES

**A.M.MAGERRAMOV, M.A.ALLAHKVERDIEV, R.Y.AHMEDOV,
I.A.RZAYEVA, V.M.FARZALIEV, N.M.GRIGOREVA**

SUMMARY

It has been synthesized thiethanyl substituted thiocarbamides on the base of reaction of 3-thiethanylisothiocyanate with various amines. It was investigated the inhibitory properties of synthesized compounds in model reactions. It has been established that synthesized thiethanyl substituted thiocarbamides are effective inhibitors in process of kumene oxidation and also they can show properties of secondary inhibition.