

**BİSAZOMETİNLƏRİN METAL
DUZLARININ ANTIOKSİDLƏŞDİRİCİ XASSƏLƏRİ**

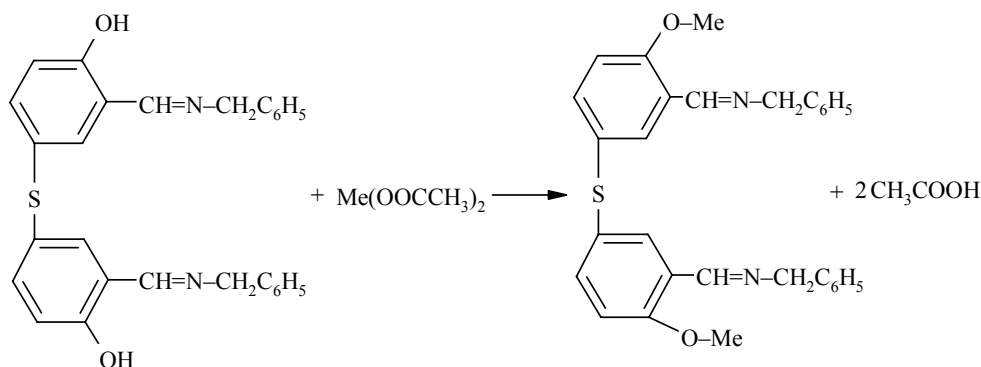
**İ.A.RZAYEVA¹, R.M.BABAİ¹, Ş.R.ƏLİYEV¹, N.D.SADIXOVA²,
V.M.FƏRZƏLİYEV¹, M.Ə.ALLAHVERDİYEV²
AMEA akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu¹,
Bakı Dövlət Universiteti²**

Bishidroksiazometinlərin keçid elementləri ilə alınmış metal duzlarının antioksidləşdirici xassələri tədqiq olunmuş və müəyyənləşdirilmişdir ki, onlar həm kumilperoksidləri ilə reaksiyaya girir və oksidləşmə zəncirini qırır və həmçinin kumilhidroperoksidi katalitik parçalayır.

Tərkibində azot və kükürd saxlayan fenollar əsasında çoxfunksiya-
lı aşqarların sintezi həmişə tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur
[1]. Molekulda başqa fraqmentlərlə yanaşı, metal atomlarının olması,
oksidləşmə zamanı sərbəst radikalların reaksiyası üzrə zəncirin qırılması
və eləcə də hidroperekisidlərin parçalanması prosesini sürətləndirir ki,
bu da molekulun antioksidləşdirici xassəyə malik olmasını təmin edir.

Bisazometinlərin monosulfidlərinin sintezi və onların antioksidləş-
dirici xassələri arasındakı əlaqənin araşdırılması sayəsində olan tədqiq-
atları [2-3] davam etdirərək bəzi keçid elementləri ilə bisazometinlərin
monosulfidlərinin metal duzları alınmış və onların model reaksiyalarda
kumolun oksidləşmənin qarşısını alan inhibitor xassəsini xarakterizə
edən kinetik parametrləri müəyyənləşdirilmişdir.

Bu məqsədlə yüksək temperatura davam gətirən aşqarlar almaq
üçün bis-(3-azometin-4-hidroksifenil) monosulfidlərlə keçid metalların
asetatlarının reaksiyası öyrənilmiş və aşağıdakı sxem üzrə bir sıra metal
duzları sintez edilmişdir:



n=1, 2, Me=Co, Ni, Cu

Təyin edilmişdir ki, bis-(3-azometin-4-hidroksifenil) sulfidin asetat turşusunun metal duzları ilə 1:2 nisbətində, 75-80°C temperaturda qarşılıqlı təsirində bir sıra metal duzlar alınır.

Sintez edilmiş metal duzların fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Sintez edilmiş bisazometin mono- və disulfidlərin (1-10) keçid elementlərlə (Cu, Ni, Co) əmələ gətirdiyi duzların antioksidləşdirici xassəsini qiymətləndirmək üçün onların kumilperoksid ilə reaksiyalarının kinetikasi elementar reaksiyalarla öyrənilmişdir.

Cədvəl 1

Bis-(3-azometin-4-hidroksifenil) sulfidin metal duzlarının fiziki-kimyəvi xassələri

Sıra №-si	Çıxım %	Tər. °C	Tapılmışdır			Brutto Hesablanmışdır							
			% C	% H	% N	S	Me	C	H	N	S	Me	
4.	42.	205-208	56.35	3.30	5.12	11.02	0.11	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₂ Ni	56.04	3.70	4.67	10.69	9.57
5.	50.	219-221	56.34	3.45	4.29	11.18	9.14	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₂ Co	56.00	3.70	4.66	10.68	9.63
6.	46.	184-189	55.59	3.29	5.09	10.92	0.32	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₂ Cu	55.11	3.64	4.59	10.52	0.84
7.	51.	197-200	58.58	3.40	5.37	5.03	22.48	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ SCu	58.23	3.81	4.84	5.55	22.00
8.	47.	218-220	29.01	4.09	4.39	5.13	20.13	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ SNi	59.23	3.87	4.93	5.64	20.67
9.	52.	232-235	59.43	4.18	5.27	5.15	20.19	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ SCo	59.18	3.87	4.92	5.64	20.74

Model reaksiya kimi 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 avtomatik kompensasiyasına əsasən öyrənilmişdir [4]. Tədqiq olunan birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsi qatılığı $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ intervalında olmuşdur. İnisiatorun qatılığı isə $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l olmuşdur.

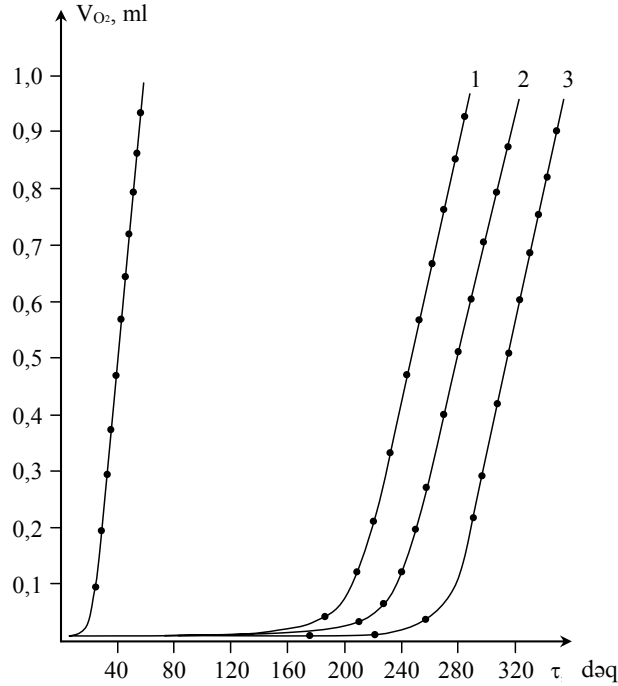
Sintez edilmiş birləşmələrin (1-10) iştirakı ilə kumolun 110°C-də avtooksidləşməsini öyrəndikdə məlum oldu ki, qeyd olunan inhibitorlar oksidləşmə prosesinə effektiv təsir edir. Bu 2-ci cədvəldə alınmış induksiya dövrünün qiymətlərində özünü göstərir. Həmçinin şəkil 1-də də bunu aydın görürük. 2-ci cədvəlin analizindən görüldüyü kimi ən yüksək induksiya dövrünə (τ) (1) birləşməsi malikdir. Onun induksiya dövrü 270 dəqiqəyə qədər davam edir. Ümumiyyətlə, sintez edilmiş (1-10) birləşmələri arasında nikelin bisazometinsulfidlərlə əmələ gətirdiyi duzları (4,7) daha yüksək (240 dəq., 220 dəq.) qiymət alır. Digər tərəfdən, 2-ci cədvəlin analizindən görüldüyü kimi kompleks duzlar arasında (1-10) tərkibində sulfid olan bisazometinin (7) $\tau=220$ disulfid olana (1) $\tau=270$ nisbətində induksiya dövrü nisbətən aşağıdır. Azometin fraqmentində

yerləşən radikalın təbiəti də induksiya dövrünün qiymətinə təsir edir. 2-ci cədvəlin analizindən görüldüyü kimi bisazometinsulfidin nikel duzunda metil radikalı olan halda (1) induksiya dövrü $\tau=270$ ən yüksək qiymət alır.

İnduksiya dövrünün (τ) kəmiyyətinə görə stexiometriya əmsalı (f) hesablanmışdır:

$$f = \frac{\tau \cdot W_i}{[I_n H]_0} \quad (A)$$

Stexiometriya əmsalı (f) bir molekul inhibitorun və ya onun çevrilmə məhsulunun qırdığı oksidləşmə zəncirinin sayına bərabərdir. W_i -inisiatorlaşmanın sürəti sabit olub, ədədi qiyməti $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l·san bərabərdir. $[I_n H]_0$ -inhibitorun başlanğıc qatılığı olub, vahidi mol/l-dir. K_7 -inhibitorun peroksid radikalı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürət sabitidir. Onu hesablamaq üçün oksigenin udulması kinetik əyrisində ΔO_2 -t koordinatının $\Delta [O_2]^{1-t^{-1}}$ koordinatına köçürülməsinə əsasən tangens bucağı aşağıdakı düsturla tapılır [5]:



Şəx. 1. (1-3) birləşmələrinin iştirakı ilə inisiatorlaşma oksidləşmənin kinetik əyriyəri. $T=110^{\circ}C$, 1-2,3- $[I_n H]=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l 1'- $[I_n H]=0$

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

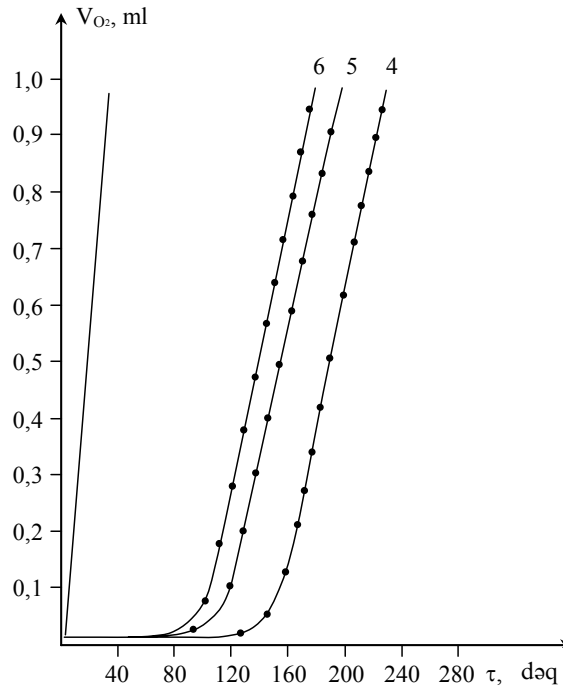
(A) formulasından K_7 tapılır:

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

$$K_2=1,51 \text{ l/mol}\cdot\text{san}, [6]. [\text{RH}]=6,9 \text{ mol/l}$$

Şəkil 2-də sintez edilmiş birləşmələrin (1-10) təsiri ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri (60°C) verilmişdir. 2-ci cədvəldə isə tədqiq olunan birləşmələrin (1-10) kumilperoksid radikalları ilə reaksiyanın kinetik parametrləri təyin edilmişdir. 2-ci cədvəlin analizindən görünür ki, inhibitorlaşmanın stexiometrik əmsalının (f) qiyməti 2,00-4,50 arasında dəyişir. Bu halda da duzun tərkibində yerləşən metalın təbiəti f -in qiymətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Tərkibində nikel metalı yerləşən bisazometindisulfidin (1) f -in qiyməti ən yüksək 4,5-ə çatır. Nikelin bisazometinmonosulfid (7) ilə əmələ gətirdiyi duzda isə $f=3,1$ qiymət alır.

Bu hadisəni liqand kimi istifadə olunan bisazometindisulfidlərin [2] və bisazometinsulfidlərin [3] antioksidləşdirici xassələrini müqayisə edilən tədqiqat işində müşahidə etmişdik. Çox ehtimal ki, inhibitorların aktiv mərkəzlərindən biri olan disulfid fraqmentində olan elektron sıxlığının monosulfidə nisbətən daha çox olması hesabına yüksək antioksidləşdirici xassə göstərməsinə səbəb olur. Təbii ki, bisazometindisulfid və bisazometinsulfidlərin keçid elementləri ilə əmələ gətirdiyi komplekslərinə inhibitorlaşmanı xarakterizə edən f -in qiymətinə həm keçid elementlərin təbiəti, həm də azometində yerləşən radikalların xarakteri də əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Məsələn, eyni liqandın əmələ gətirdiyi komplekslərdə (1-3) nikeldən kobalta, ondan da misə keçdikcə f -in qiyməti 4,5-dən 2,8-ə qədər azalır. Eyni zamanda duzun tərkibində azometinə birləşmiş metil radikalından (1-3) benzil radikalına (4-6) keçdikdə f -in qiyməti aşağı düşür. Bisazometinmonosulfidlərin nikel ilə əmələ gətirdiyi duzlarda (7-10) da eyni mənzərə ilə üzləşirik. 2-ci cədvəldən gördüyü kimi nikel sırası üzrə komplekslərdə inhibitorlaşmanın stexiometrik əmsalının qiyməti: metil>üçlübutil>fenil>benzilə keçdikcə azalır.



Şək. 2. (6, 5, 4) birləşmələrinin iştirakı ilə inisiatorlaşma oksidləşmənin kinetik ayrılırları. $T=60^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}]=2 \cdot 10^{-2}$ mol/l $1' \cdot [\text{InH}]=0$; 6-5-4- $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

2-ci cədvəlin analizindən görüldüyü kimi, inhibitorlaşmanın sürət sabitinin (K_7) qiyməti $1,88 \cdot 10^{-4}$ l/mol·san ilə $3,80 \cdot 10^{-4}$ l/mol·san arasında dəyişir. Bu halda da ən yüksək qiymət bisazometindisulfidin nikel duzunda (1) müşahidə olunur və $K_7=3,80 \cdot 10^{-4}$ mol/l·san olur. İnhibitorlaşmanın sürət sabitinin (K_7) bisazometinmonosulfidin nikel kompleksində (10) ən aşağı olub, ədədi qiyməti $1,88 \cdot 10^{-4}$ mol/l·san-yə bərabər olur.

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan birləşmələr (1-10) kumilhidroperoksidi molekulyar məhsullara parçalayır. Cədvəl 2-də sintez edilmiş keçid elementlərinin komplekslərinin (1-10) təsiri ilə kumilperoksidin katalitik parçalanma reaksiyasının kinetik parametrlərinin qiymətləri verilmişdir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi bütün tədqiq olunan birləşmələr kumilhidroperoksidi molekulyar məhsullara parçalayır. Cədvəl 2-nin analizindən görünür ki, sintez edilmiş birləşmələr içərisində ən yüksək katalitik faktora (ν) malik olan (1) birləşməsidir. Onun katalitik faktorunun qiyməti 25000-ə çatır. Ümumiyyətlə, tədqiq edilən birləşmələrin katalitik faktorunun qiyməti 9800-25000 arasında dəyişir. Başqa sözlə, bu onu göstərir ki, tədqiq edilən birləşmələrin çevrilmə məhsullarını bir molekulu 9800-dən 25000-dək kumilhidroperoksidi molekulunu katalitik məhsullara parçalayır. Sintezi edilmiş birləşmələrin təsiri ilə katalitik parçalanmanın sürət sabitinin qiyməti 3,0-9,5 l/mol·san intervalında dəyişir (bax: şəkil 3).

Bütün deyilənləri ümumiləşdirərək belə qənaətə gəlmək olur ki, sintez edilmiş bisazometinmono- və disulfidinlərin keçid elementləri ilə əmələ gətirdiyi duzları kumilperoksid zəncirini qırır və həmçinin kumilhidroperoksidi katalitik molekulyar məhsullara parçalayır. Görüldüyü kimi tədqiq edilən birləşmələr kombinə təsirinə malik antioksidantlardır.

Cədvəl 2

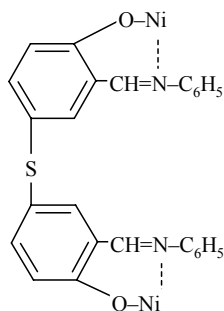
Sintez edilmiş birləşmələrin (1-10) kumilperoksid radikalları ilə reaksiyanın (60°C , $[\text{AIBN}]=2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) və kumilperoksidin parçalanmasının ($T=110^{\circ}\text{C}$) kinetik parametrləri

Birl. №	Birləşmələrin formulası	$T=60^{\circ}\text{C}$	$T=110^{\circ}\text{C}$	$T=110^{\circ}\text{C}$	ν	τ , min
		F	$K_7 \cdot 10^{-4}$, l/mol·san	K' , l/mol·san		
1	2	3	4	5	6	7

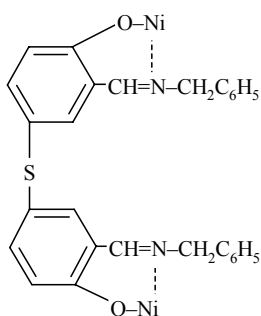
1.		4,5	3,80	95	25000	270
2.		3,5	2,90	7,5	16000	230
3.		2,8	2,70	5,5	11500	200
4.		3,6	2,98	8	12800	240

5.		2,6	2,10	6	10500	200
6.		2,1	1,99	3	9800	170
7.		3,1	2,68	4,4	11000	220
8.		2,7	2,40	4,3	11500	180

9. 2,4 2,05 4,1 1700 160



10. 2,0 1,88 3,9 9700 140



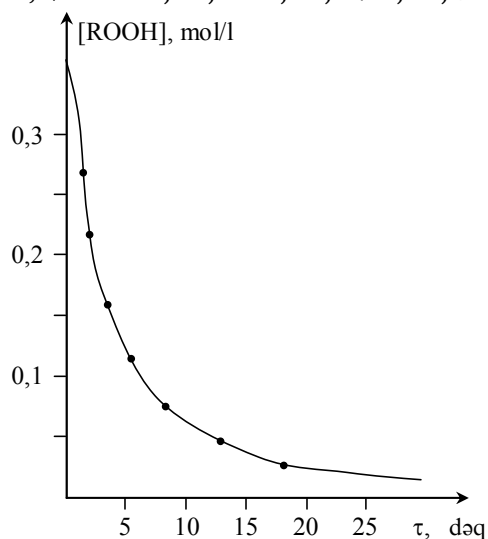
Təcrübi hissə

Bis-(3-azometin-4-hidroksifenil)sulfid əsasında Cu duzu (7). Termometr ilə təmin edilmiş reaksiya kolbasına 50 ml benzolda həll edilmiş 5q bis-(3-azometin-4-hidroksifenil)sulfid yerləşdirilir. Sonra qarışığa 2,5q mis 2-asetat əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 24 saat sakit buraxılır. Çökmüş kristallar ayrılır və heksanda yenidən çökdürməklə təmizlənir. Bis-(3-azometin-4-hidroksifenil)sulfid əsasında alınmış mis kompleksinin çıxımı 3,5q (51%); $T_{ar}=197-200^{\circ}C$;

Tapılmışdır, %: C 58,58; H 3,40; N 5,37; S 5,03; Cu 22,48.

$C_{28}H_{22}O_2N_2SCu_2$

Hesablanmışdır, %: C 58,23; H 3,81; N 4,84; S 5,55; Cu 22,00.



Şəx. 3. (1) birləşmələrinin iştirakı ilə kumilperoksidin parçalanmasının kinetik əyriyələri. $T=110^{\circ}\text{C}$, $[\text{InH}]=5\cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$

Analoji metodika ilə digər metal duzları (7, 8) alınmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград: Изд-во Химия, 1985, с.31-38.
2. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. // Нефтехимия, т.41, №2, 2001, с.153-157.
3. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Алиев Ш.Р., Бабаи Р.М., Рзаева И.А., Халилова А.З., Исмаилов Э.З. // Журнал Прикладной Химии, т.76, №8, 2003, с. 1321-1324.
4. Гапонова И.С., Федотова Т.В., Цепалов В.Ф., Шувалов В.Ф., Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. т.12 №5, 1971, с. 1137-1143.
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375с.
6. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с.711.

АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ БИСАЗОМЕТИНОВ

**И.А.РЗАЕВА, Р.М.БАБАИ, Ш.Р.АЛИЕВ, Н.Д.САДЫХОВА,
В.М.ФАРЗАЛИЕВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**

РЕЗЮМЕ

Исследованы антиокислительные свойства солей бисгидроксиазометиннов с переходными элементами. Установлено, что они и вступают в реакцию с кумилпероксидами, обрывают цепи окисления и участвуют в каталитическом распаде кумилгидропероксида.

ANTIOXYDATIVE PROPERTIES OF SALTS OF BISAZOMETHINES

**I.A.RZAYEVA, R.M.BABAI, S.R.ALIYEV, N.D.SADIKHOVA,
V.M.FARZALIYEV, M.A.ALLAKHVERDIYEV**

SUMMARY

Have been investigated antioxydative properties of bishydroxiazomethines salts obtained in reaction with transitional elements. It has been determined that they react with cumene peroxide and take an active part in catalytic decomposition of cumene hidroperoxide.