

RODANİDLƏRİN ANTIOKSİDLƏŞDİRİCİ XASSƏSİ

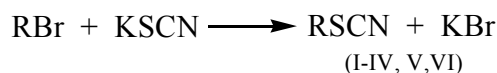
E.N.QƏRİBOV**, İ.Ə.RZAYEVA**, N.D.SADIXOVA*,
V.M.FƏRZƏLİYEV**, M.Ə.ALLAHVERDİYEV***Bakı Dövlət Universiteti****AMEA akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu
e.garibov@yahoo.com*

Rodanidlər məlum üsulla sintez edilmiş və onların antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyada öyrənilmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, rodanidlər öz quruluşlarından asılı olaraq kumolun oksidləşməsinin qarşısını alan səmərəli antioksidantlardır.

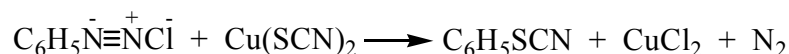
Ədəbiyyatdan [1-3] məlumdur ki, rodanidlər sürtgülərin, emulqatorların, xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərin stabilləşməsi üçün stabilizator rolunu oynayır. Onlar, həmçinin kənd təsərrüfatında insektisid və toxumların zərərsizləşdirilməsində geniş tətbiq olunur. Digər tərəfdən rodanidlər bir sıra tərkibində azot və kükürd saxlayan hetrotsikillərin sintezində ən münasib sintonlardır.

Aparığımız tədqiqatlardan aşkar olmuşdur ki, rodanidlər neft məhsullarının oksidləşməsinin qarşısını alan ən səmərəli aşqardır [4]. Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, həmçinin müxtəlif sinif kükürdüvzi birləşmələrin sintezi, onların quruluşu ilə antioksidləşdirici xassəsi arasında əlaqənin müəyyənləşdirilməsi sahəsində tədqiqatları [5-9] davam etdirərək, müxtəlif quruluşlu rodanidlər (I-VI) sintez edilmiş və onların antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyalarda araşdırılmışdır.

Rodanidlər (I-VI) alkilbromidlərin kalium-rodanid ilə reaksiyası əsasında məlum üsulla sintez olunmuşdur:

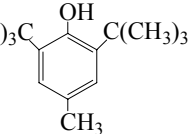


(V) Birləşməsi Zandmeyer üsulu ilə fenildiazoniumxloridin mis-2-rodanid ilə qarşılıqlı reaksiyası iştirakı ilə alınmışdır [11-12]:



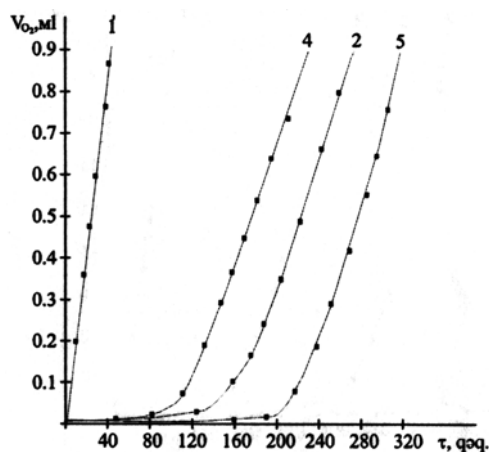
Rodanidlərin (I-VI) antioksidləşdirici xassələrini xarakterizə edən kinetik parametrlər cədvəldə verilmişdir.

Rodanidlərin (1-6) kumilperoksid ilə reaksiyasının və kumilperoksidin parçalanmasını xarakterizə edən kinetik parametrlər

№	Birləşmənin formulu	T=60°C		T=110°C		
		f	$K_7=10^{-4}$ l/mol·san	v	K , l/mol·san	τ , dəq
I	CH ₃ SCN	6.00	3.80	60000	21.00	225
II	C ₄ H ₉ SCN	4.56	2.60	70000	29.00	330
III	C ₅ H ₁₁ SCN	2.40	1.80	65000	24.00	240
IV	C ₆ H ₅ SCN	3.20	2.70	30000	15.00	160
V	CH ₃ CH(SCN)COOH	5.76	3.20	82000	34.00	370
VI	C ₆ H ₅ CH ₂ SCN	42.00	8.05	95000	48.05	440
VII İonol		2.00	2.10	-	-	150

Sintez edilmiş birləşmələrin (I-VI) antioksidləşdirici xassəsi geniş istifadə olunan məlum üsulla təyin edilmişdir. Metodun məğzi antioksidantların inhibitorlaşma təsiri ilə təyin edilir. Model karbohidrogen kimi kumoldan istifadə edilmişdir.

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



Şək. 1. Sintez olunmuş birləşmələrin (I, II, V) iştirakı ilə kumolun avtooksidləşməsinin kinetik əyriləri:

$T=110^\circ\text{C}$, $1'[\text{InH}]=0$, $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} V_{O_2}$

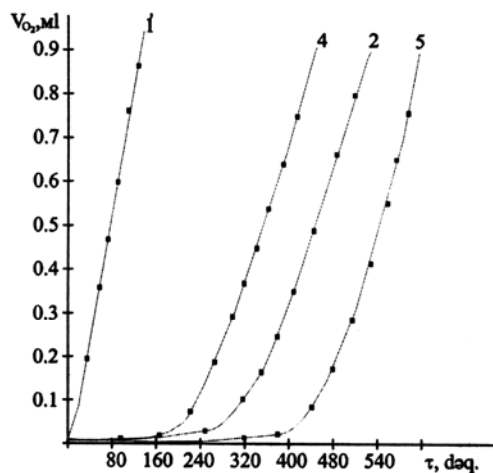
– udulan oksigenin həcmi (ml).

Sintez edilmiş rodanidləri (I-VI) kumolun avtooksidləşməsini müqayisə etmək üçün sənayedə geniş tətbiq olunan fenol tipli antioksidant - ionoldan (2,6-diüçlübutil-4-metilfenol) istifadə olunmuşdur. Cədvəldən görüldüyü kimi, yalnız (IV) birləşməsinin induksiya dövrü (τ) ionol səviyyəsindədir. Yerdə qalan birləşmələrin göstəricilərinə (τ) görə ionoldan dəfələrlə yüksəkdirlər.

İnduksiya dövrünə görə (V-VI) birləşmələri daha yüksək göstəriciyə malikdirlər.

Tədqiq olunan antioksidantların (I-VI) kumolun oksidləşməsi zamanı oksidləşmə zəncirini qırmaq qabiliyyətini qiymətləndirmək məqsədi ilə azodiizobutironitrillə (AİBN) inisiatorlaşması aparılmışdır. Bununla da antioksidantların peroksid radikallarına olan münasibəti tədqiq edilmişdir. Reaksiya monometrik qurğuda aparılmış, oksidləşmə prosesinin kinetikasını müəyyən vaxt ərzində udulan oksigenə görə təyin edilmişdir. Reaksiyanın temperaturu 60°C , inisiatorun qatılığı $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{san}^{-1}$ olmuşdur. Udulan oksigenin kinetikasına görə antioksidantların peroksid radikalları ilə reaksiyasının sürət sabiti (K_7), induksiya dövrünün qiymətinə görə isə inhibitorlaşmanın stexiometriya əmsalı (f) hesablanmışdır. f kəmiyyəti bir molekul antioksidantın və onun çevrilmə məhsulunun qırdığı oksidləşmə zəncirinin sayını göstərir [13]. Aparılan kinetik tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, sintez olunmuş rodanidlərin (I-VI) hamısı kumolhidroperoksid radikalları ilə reaksiyaya girir və kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsini ləngidir.

Şəkil 2-də tədqiq olunan antioksidantların (II,IV,V) iştirakı ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri verilmişdir.

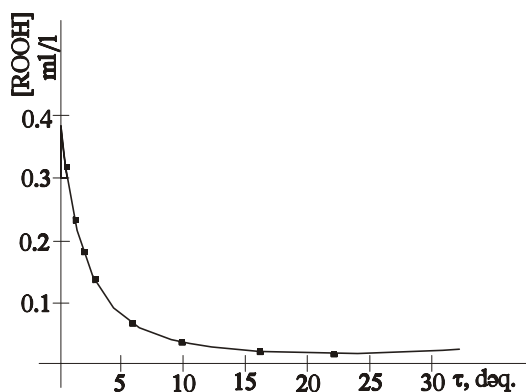


Şəkil 2. Sintez olunmuş birləşmələrin (IV, II, V) iştirakı ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyriləri: $T=60^{\circ}\text{C}$, $[InH]=0$, $[AİBN]= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{san}^{-1}$, $1 [InH]=0$.

Kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik əyrilərindən görünür ki, kumolun oksidləşmə sürəti (I,IV,V) birləşmələrinin iştirakı ilə induksiya dövründən çıxandan sonra, təmiz kumolun (1) oksidləşmə sürətindən azdır. Bu bir daha onu təsdiq edir ki, kumilperoksid radikal-

ları reaksiyasından alınan aralıq məhsullar inhibitorlaşma təsirinə, başqa sözlə, ikinci inhibitorlaşma xassəsini daşıyırlar.

Cədvəldə tədqiq olunmuş antioksidantların (I-VI) kumilperoksid radikalları ilə reaksiyasının kinetik parametrləri ionol ilə müqayisəli şəkildə verilmişdir. Ədəbiyyat məlumatlarından məlumdur ki, alkilfenolların [9,14-15], o cümlədən ionolun stexiometriya əmsalının qiyməti təxminən 2-yə ($f \approx 2$) bərabərdir. Cədvəlin analizindən görünür ki, yalnız (III) birləşməsi f -in qiyməti 2.40-dır. Yerdə qalan rodanidlərin (I, II, IV, V) stexiometriya əmsalının qiyməti 3.20-6.00 arasında dəyişir. Benzilrodanidin (VI) f -in qiyməti hətta 42-yə çatır. Anoloji hal K_7 -nin qiymətində görünür. Yalnız amilrodaniddə (V) K_7 -nin qiyməti ionolla ($K_7=2.10$) nisbətən aşağı 1.80 olur. Yerdə qalan rodanidlərdə isə K_7 -nin qiyməti 2.60-8.05 hüdudunda dəyişir və ionola nisbətən effektivliyi qat-qat yüksək olur.



Şəx. 3. (IV) Birləşməsinin iştirakı ilə KHP-nin parçalanmasının kinetik əyrisi: $T=110\text{C}$, $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{san}^{-1}$.

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

Müxtəlif qatılıqda hazırlanmış antioksidantların (I-VI) kumolhidroperoksid ilə reaksiyası azot mühitində 110 C-də xlorbenzol məhlulunda aparılmışdır. Cədvəldə antioksidantların KHP ilə reaksiyasının kinetik parametrləri verilmişdir. Bir molekul antioksidantın təsiri ilə parçalandığı KHP-nin sayı katalitik faktor (ν) ilə parçalanma reaksiyasının sürət sabiti isə K ilə ifadə olunur. Məlumdur ki, bir molekul sulfid iki molekul KHP-ni parçalayır [16]. Lakin kükürd atomu rodanid (SCN) fraqmentində yerləşdikdə onun KHP parçalaması min dəfələrlə artmış olur. Cədvəldən görüldüyü kimi katalitik faktorun qiyməti 3000-95000 hüdudunda dəyişir. Ən yüksək katalitik faktora (V) və (VI) birləşmələri malik olub və onların qiymətləri müvafiq olaraq 82000 və 95000-ə çatır. Katalitik faktorun sürət sabitinin qiyməti isə 15.00-48.05 $l/\text{mol} \cdot \text{san}^{-1}$ alır. Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, tədqiq etdiyimiz birləşmələr kombine 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.

ƏDƏBİYYAT

1. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. В.Е.4. Stuttgart, 1983, №5, p. 940-969.
2. Общая органическая химия, пер. с англ. 1983, т. 5. с. 473-484.
3. Химическая энциклопедия, М.: Из-во. «Большая Российская энциклопедия», т. 4, 1995, с. 1166-1169.
4. Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.Ə., Rzayeva İ.Ə., Şamxalova S.Ə., İsmayılova N.C. // Azərbaycan milli patenti. Bakı: 2008, №1, s.200.
5. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Бабаев С.С. Антиокислительная активность тиранов и тиетанов в реакциях ингибированного окисления кумола // Нефтехимия, 1995, т. 35, № 2, с. 136.
6. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Рзаева И.А., Халилова А.З. Синтез бисазометинов и исследования их в качестве ингибиторов в процессе окисления кумола // Нефтехимия, 2001, т. 41, № 2, с. 153.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Саттарзаде И.А., Рзаева И.А. Механизм антиокислительного действия бис-(4-окси-2,5-дитрет.бутилфенол) сульфидов в процессе окисления кумола // Журнал прикладной химии. 2001, т. 74, № 12, с. 2023.
8. Cavadova L.A., Məhərrəmov A.M., Rzayeva İ.Ə., Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.Ə. 2,6-Dialkil (diaril) heksahidro-1,3,5-triazin-4-tionların sintezi və antioksidləşdirici xassəsi // Kimya problemləri, 2005, №3, s. 44.
9. Фарзалиев В.М., Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Рзаева И.А., Джавадова О.Н., Аллахвердиев М.А. Антиокислительные свойства сульфидов 2-пропилфенола и их аминометильных производных // Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, № 2, с. 78.
10. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. т. 11. М.: Мир, 1970, с. 341.
11. Титце А., Аихер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999, с. 177.
12. Laue T., Plagens A. Namen und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie. Taubner: 2006, 94 s.
13. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Федерова В.В. Метод трансформации кинетических кривых как способ оценки эффективности ингибиторов окисления. Препринт. Черноголовка: 1973, 10 с.
14. Эммануэль Н.М. Механизм действия антиоксидантов: современные представления // Нефтехимия, 1982, т. 42, № 4, с. 448.
15. Денисов Е.Т. Элементарные реакции ингибиторов окисления. // Успехи химии, 1973, т. 42, №3, с. 361.
16. Эммануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.

АНТИОКСИДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РОДАНИДОВ

**Е.Н.ГАРИБОВ, И.А.РЗАЕВА, Н.Д.САДЫХОВА,
В.М.ФАРЗАЛИЕВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**

РЕЗЮМЕ

Известным способом были синтезированы роданиды и изучены их антиокислительные свойства в модельных реакциях. Установлено, что в зависимости от структуры роданидов, эти соединения являются эффективными ингибиторами окисления кумола.

ANTIOXYDANT PROPERTIES OF RODANYDES

**E.N.GARIBOV, I.A.RZAEVA, N.D.SADYKHOVA,
V.M.FARZALIEV, M.A.ALLAHVERDIEV**

SUMMARY

Rodanydes are synthesized by the definite method and their antioxidant properties are investigated in model reactions. It is proved, that rodanydes are effective inhibitors to prevent cumene from oxidation.