

UOT 665.7.038.5

3-XLOR-1,2 -EPİTİOPROPANIN YENİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**V.M.Fərzəliyev, M.A.Allahverdiyev, A.T.Hüseynova, S.S.Babayev**

AMEA-nın akad. Ə.Quliyev ad. Aşqarlar Kimyası İnstitutu
 AZ 1029, Bakı, Böyükşor şossesi, kv. 2062; e-mail: ath08bdu@mail.ru

Kükürdləşdirici reagent kimi N,N-dietilditiokarbamatın natrium duzundan istifadə etməklə yeni tiiran, tietan və tiiranın çevrilmə məhsulları 1,2-amintiollar sintez edilmiş, quruluşu fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu ilə sürtkü yağlarına antioksidant, antimikrob, yeyilmə və siyirməyə qarşı aşqar xassələri müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir.

Açar sözlər: tiiran, tietan, amintiol, N,N-dietilditiokarbamat, aşqar, 1,2-amintiollar.

GİRİŞ

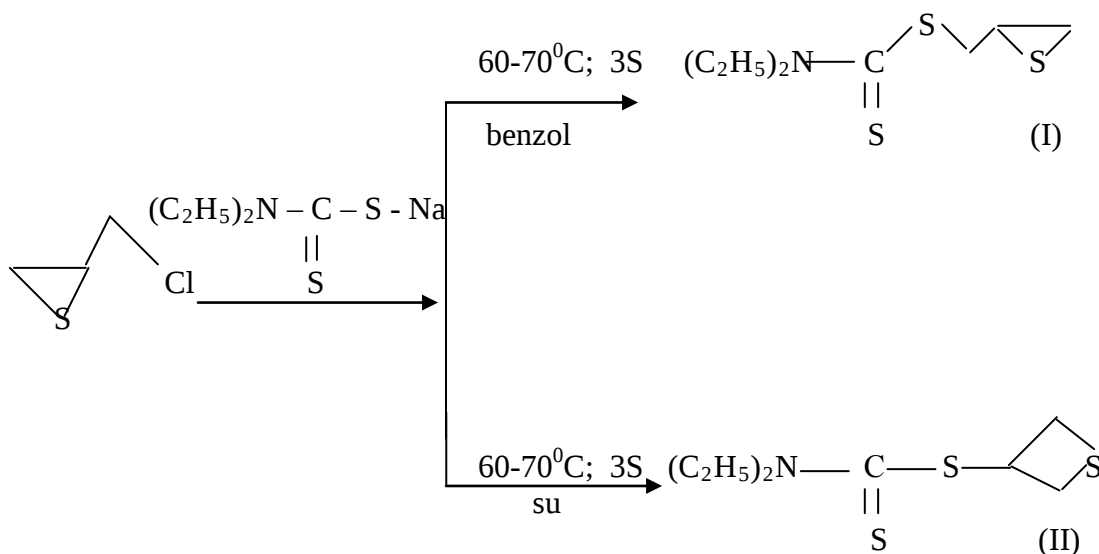
Ekoloji problemlər XXI əsrin, qloballaşan dünyanın ən böyük bəlasına çevrilib. Başlıca ekoloji problemlərdən biri də torpaqların çirklənməsi ilə bağlıdır. Belə ki, xalq təsərrüfatının gündən günə artan tələbatı neft məhsullarının, o cümlədən sürtkü yağlarının mühafizəsi üçün yeni antioksidant, antimikrob, sürtünmə və yeyilməyə qarşı yeni aşqarların yaradılmasını tələb edir. Eyni

zamanda oksidləşmə, mikrobioloji dağılma, sürtünmə və yeyilmə nəticəsində istifadəsi mümkün olmayan sürtkü yağlarının ətraf mühitə atılması torpaqların yararsız hala düşməsinə və ekoloji çirklənməyə səbəb olur. Bu baxımdan yeni aşqarların sintezi və xassələrinin öyrənilməsi, həm nəzəri, həm də ekoloji cəhətdən çox aktualdır və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

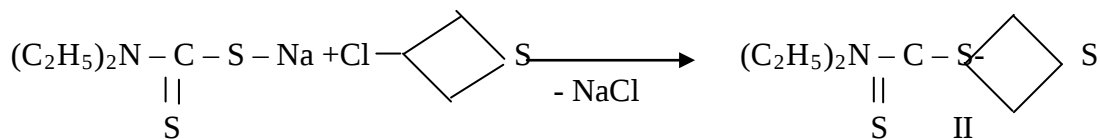
Yeni aşqarların sintezi və onların quruluşu ilə sürtkü yağlarına təsir effektivliyinin öyrənilməsi istiqamətində aparılan işlərin davamı [1-3] olaraq natrium-dietilditiokarbamat ilə 1,2-epitio-3-xlorpropanın qarşılıqlı reaksiyası proton və aproton mühitində tədqiq edildi. Reaksiya benzol

mühitində 60-70°C temperaturda 3 saat müddətində aparıldıqda müvafiq tiiran birləşməsi alınır. Reaksiya göstərilən şəraitdə su mühitində aparıldıqda isə tiiran-tietan yenidən [4-7] qruplaşması və ya başqa sözlə izomerləşməsi baş verir:



Reaksiya qarışığında tietan birləşməsinin alınması qarşılıqlı sintez üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Bu məqsədlə natrium-dietilditiokarbamat ilə 3-xlortietanın qarşılıqlı

reaksiyası 80-90°C temperaturda 5 saat müddətində su mühitində aparıldıqda yalnız I- (3-tietanil)-N,N-dietilditiokarbamat (II) alınır:



Reaksiya məhsulunda olan tiiran və tietan qarışığını vakuum distilləsi yolu ilə ayırmaq mümkün olmadı. Ona görə də reaksiya nəticəsində alınan məhsulun tərkibi narın-qat və qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə tədqiq edildi.

Narın-qat xromatoqrafiya ilə reaksiya qarışığı elyuent kimi heksan, etil spirti (5:1) sistemində yoxlandıqda iki ləkənin alınması ($R_f=0.32$; $R_f=0.57$) bir daha onu göstərir ki, reaksiya məhsulu iki birləşmənin qarışığından ibarətdir. Reaksiya qarışığını qaz-maye xromatoqrafiyası ilə analiz etdikdə məlum olur ki, S – (1,2-epitiopropil) –N,N-dietilditiokarbamatın (I) miqdarı 69%, yerdə qalan isə 3-tietanil – N, N –ditiokarbamatın (II) payına düşür.

Sintez edilmiş birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrini xarakterizə edən sabitlər cədv. I – də verilmişdir.

S – (1,2-epitiopropil) –N,N- dietilditiokarbamatın (I) İQ spektrində 1550cm^{-1} zolağı C=S rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir. 665cm^{-1} intensiv zolağı isə üçüzvlü tiiran həlqəsində yerləşən C-S əlaqəsinin valent rəqslərinin olduğunu sübut edir. 1250cm^{-1} zolağı isə C-N rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. (I) birləşməsinin PMR spektrində $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ fraqmentində iki metil qruplarında olan protonlarının siqnalı triplet halında 1.1-1.35 m.h. sahəsində müşahidə edilir.

HC – CH₂ fraqmentin metilen qrupundakı
 $\diagdown \diagup$

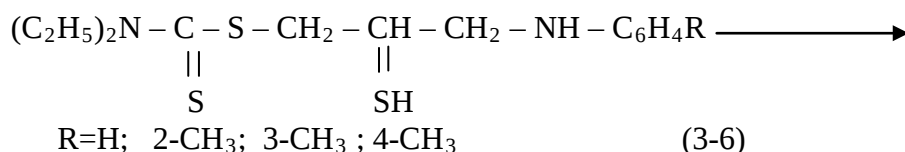
iki protonun siqnalı iki dublet halında 2.45 və 2.60 m.h. sahəsində aşkar olunur. 3.60-4.75 m.h. sahəsində müşahidə edilən multiplet C-S və N(CH₂)₂ qruplarında yerləşən S

üç metilenin və metin protonu siqnallarının bir-birinin üzərinə düşməsini göstərir.

3-tietanil – N, N –ditiokarbamatın (II) İQ spektri uyğun tiiranın (I) spektrinə oxşayır. Lakin ondan fərqli olaraq 720 və 1440cm^{-1} intensiv zolaqları müşahidə olunur. Bu isə dördüzvlü tietan həlqəsində olan C-S rabitəsinin valent rəqslərinin olduğunu sübut edir.

3-tietanil N,N-ditiokarbamatın PMR spektrində ən qüvvətli sahədə 1.1-1.40 m.h. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ fraqmentində olan iki metil qrupunun altı protonu triplet halında aşkar olunur. Amin hissəsindəki iki metilen və tietan həlqəsindəki ekvivalent iki metilen qrupundakı səkkiz protona məxsus olan siqnallar multiplet halında 3.1-3.7 m.h. sahəsində uyğunlaşır. Ən zəif sahədə 5.4-5.9 m.h. kvintet halında müşahidə olunan siqnal isə yeganə tiefan həlqəsində olan metin protonun olduğunu təsdiq edir.

Müxtəlif əvəzli amintiolların alınması istiqamətində aparılan işləri davam etdirərək S-(2,3-epitiopropil) –N,N dietilkarbamatin müxtəlif aromatik aminlərlə qarşılıqlı təsirindən ümumi formulu aşağıdakı kimi olan yeni 1,2-amintiollar sintez edib, onların çevrilmələrini öyrəndik:



1,2- amintiolların sintezi və funksional xassələri sahəsində aparılan sistemli tədqiqatlar nəticəsində müəyyən etdik ki, aminləri artıq miqdarda götürdükdə, həm reaksiya məhsulunun çıxımı artır, həm də onların artığı həlledici rolunu oynayır. Reaksiyanın havada aparılması ilə 1,2 amintiolların oksidləşməsi və tiiranların polimerləşməsi hesabına əlavə məhsulların alınması çoxalır. Bütün bu arzuolunmaz faktorlar əsas məhsulun çıxımının azalmasına səbəb olur.

Bunu nəzərə alaraq, tədqiq olunan tiiranın müxtəlif aromatik aminlərlə reaksiyası tiiran/amin-1:2 mol nisbətində, bağlı ampulada aparılmışdır.

Sintez olunmuş 1,2 amintiolların (3-6) təmizliyi nazik təbəqəli xromatoqrafiya və element analiz üsulu ilə, quruluşu İQ və

NMR spektroskopik üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

1,2-amintiolların (3-6) İQ spektrlərində ikili aminlərin NH qrupuna uyğun gələn rəqslər $3330-3370\text{ sm}^{-1}$ sahədə görsənir. SH qrupunun valent rəqsləri 3540 və 3545 sm^{-1} sahəyə uyğun gəlir. Bütün spektrlərdə $1440-1465$, $1500-1510$ və $1590-1600\text{ sm}^{-1}$ sahələrdə benzol həlqəsindəki $C=C$ rabitəsinin udulma zolaqları müşahidə olunur.

1,2-amintiolların (3-6) NMR spektrində 2.1-2.2. m.h. sahədə aromatik həlqə ilə bağlı metil qrupunun protonları dublet şəklində görsənir. SH və NH qruplarının protonları və həmçinin $CH - CH_2$ fraqmentinin protonları 2.9-3.7 m.h. sahədə multiplet şəklində görsənir. Benzol həlqəsinin qeyri-ekvivalent protonları 6.0-7.2 m.h. sahədə multiplet halında müşahidə olunur.

Cədvəl. 1. Sintez edilən birləşmələrin fiziki-kimyəvi sabitləri

Birləşmələrin N-si	Çıxım, %	Qaynama temperaturu, °C (mm.c.st.)	n_D^{20}	təyin edilmiş hesablanmış				Brutto formulu	R_f
				C	H	N	S		
1	69	121(0,5)	1.6015	43.41	6.78	6.30	43.42	$C_8H_{15}NS_3$	0.32
				43.44	6.79	6.33	43.4		
2	76	118-119(0,5)	1.6146	43.43	6.77	6.31	43.41	$C_8H_{15}NS_3$	0.29
				43.44	6.79	6.33	43.44		
3	70	137-138(0,1)	1.6935	53.49	7.00	9.90	30.55	$C_{14}H_{22}N_2S_3$	0.57
				53.50	7.01	8.92	30.57		
4	72	138-139(0,1)	1.6912	54.87	7.30	8.51	29.26	$C_{15}H_{24}N_2S_3$	0.68
				54.88	7.32	8.54	29.27		
5	71	140-141(0,1)	1.6945	54.86	7.31	8.50	29.25	$C_{15}H_{24}N_2S_3$	0.47
				54.88	7.32	8.54	29.27		
6	55	135-136(0,1)	1.6959	54.85	7.30	8.49	29.26	$C_{15}H_{24}N_2S_3$	0.55
				54.88	7.32	8.54	29.27		

Sürtkü yağlarına antioksidləşdirici aşqarlar içərisində aromatik aminlər əsasında alınan birləşmələr xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. S-(2,3-epitiopropil) – N,N-dietilkarbamatin müxtəlif aromatik aminlərlə qarşılıqlı təsirindən alınan 1,2-amintiolların sürtkü yağlarına antioksidləşdirici xassəsini N,N-dietilditiokarbatat əvəzli tiiran, tietan və sənayedə tətbiq edilən ionol aşqarı ilə müqayisəli şəkildə öyrəndik. Sintez olunan birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsi AMEA-nın AKİ-da yaradılmış CHK-7 xemilüminessensiya qurğusunda öyrənilmişdir. Antioksidləşdirici təsir effekti ilə

onların quruluşu arasındakı əlaqəni müəyyən etmək üçün tədqiq edilən birləşmələrin vazelin yağında 0.1; 0.5; 1%-li qatılıqda olan məhlulları hazırlanmışdır. Cədv.2. -dən göründüyü kimi sınaqdan keçirilən birləşmələr vazelin yağına 0.1; 0.5; 1% qatılıqda daxil edildikdə xemilüminessensiya işıqlanmasına görə 1% qatılıqda antioksidləşdirici effekt (65-77) təşkil edir və etalon kimi istifadə olunan ionoldan xeyli üstünlüyə malikdir.

Sınaq nəticələrini müqayisə etdikdə görürük ki, aromatik halqada əvəzləyicinin yerinin dəyişməsi vazelin yağının antioksidləşdirici effektivinə o qədər də təsir

etmir. Nisbətən p-vəziyyətdə elektrodonor əvəzləyici saxlayan amintiolun təsir effekti orto və meta vəziyyətlərdə əvəzləyici saxlayan amintiollardan yüksəkdir. Lakin 1,2 amintiolların tiiran və tietandan xeyli üstün antioksidləşdirici təsire malik olduğunu

görürük.

Ehtimal ki, sintez olunan birləşmələrin tərkibində azot, kükürd, həmçinin NH, SH funksional qrupların olması sinergetik effektin alınması hesabına sürtkü yağlarının yüksək antioksidləşdirici səmərəliliyini təmin edir.

Cədvəl 2. Sintez edilən birləşmələrin antioksidləşdirici effekti

Birləşmələrin nömrəsi	Aşqarın vazelin yağında qatılılığı	Xemilüminessensiya işıqlanmasına görə nisbi effektivlik, %
1	0.1	29
	0.5	48
	1.0	60
2	0.1	47
	0.5	60
	1.0	65
3	0.1	32
	0.5	60
	1.0	69
4	0.1	38
	0.5	70,5
	1.0	74,0
5	0.1	49
	0.5	61
	1.0	70
6	0.1	50
	0.5	61
	1.0	77
ionol	0.1	48
	0.5	60
	1.0	66

ƏDƏBİYYAT

1. Hüseynova A.T., Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə., Nadim A.H. 1-(2-xlorfenilamin) – 3-metoksi-2-propantiol sürtkü yağlarına antioksidləşdirici aşqar kimi. Pat. 20020023 (Azərbaycan) 2002.
2. Əliyev S.M., Allahverdiyev M.Ə., Fərzəliyev V.M., Hüseynova A.T. 1-(N-Fenilamin–4-oksi–6,6,7,7-tetraflüor–2-heptantiolun sürtkü yağlarına antimikrob xassəsi göstərən aşqar kimi. Pat. 2990142 (Azərbaycan) 1993.
3. Fərzəliyev V.M., Allahverdiyev M.A., Rzaeva İ.A. и др. Механизм антиокислительного действия метокси-

- метилзамещенных 1,2-аминотиолов в процессе окисления кумола. // Нефтехимия, 1994, т. 34, № 6, с. 537-540
4. Зандер М. Тираны. // Успехи химии. 1978, т. 37, № 3, с. 433-468.
5. Фокин А.В., Аллахвердиев М.А., Коломиец А.Ф. Новое в химии тиранов. // Успехи химии. 1990, т. 59, № 5, с. 705-737.
6. Аллахвердиев М.А., Гусейнова А.Т., Фарзалиев В.М. и др. Метоксизамещенные 1,2-аминотиолы – антиокислители смазочных масел. // Нефтехимия, 1989, № 2, с. 275-277.

7. Гусейнова А.Т., Алиева К.И., Рзаева И.А. и др. Синтез и антиокислительная активность 1-амино-4-фенил-2-бутан-

тиолов. // Журнал прикладной химии. 2009, т. 82. №. 9, с. 1488-1492.

REFERENCES

1. Huseynova A.T., Maharramov A.M., Allahverdiyev M.A., Nadim A.H. 1-(2-*xlorfenilamin*) – 3-metoksi-2-propantiol surtku yağlarına antioksidləşdirici ashqar kimi. [1-(2-chlorphenylamin)-3-metoxi-2-propantiol as antioxidative additive to lubricants]. Patent AR. No. 20020023, 2002.(In Azerbaijan).
2. Aliyev S.M., Allahverdiyev M.A., Farzaliyev V.M., Huseynova A.T. 1-(*N-Fenilamin-4-oksi-6,6,7,7-tetraflüor-2-heptantiolun surtku yağlarına antimikrob xassesi göstəren ashqar kimi*). [1-(N-phenylamin-4-oxi-6,6,7,7-tetrafluorine-2-heptapantylol as anti-microbe additive to lubricants]. Pat. AR, no.2990142, 1993. (In Azerbaijan).
3. Farzaliyev V.M., Allahverdiyev M.A., Rzaeva I.A. et al. Mechanism of anti-oxidative effect of metoximethyl-substituted 1,2-aminothioles in the process of cymol oxidation. *Neftehimiya - Petrochemistry*. 1994, vol. 34, no.6, pp. 537-540. (In Russian).
4. Zander M. Thiiranes. *Uspekhi Khimii - (Russian Chemical Reviews)*.1978, vol. 37, no.3, pp. 433-468.
5. Fokin A.V., Allahverdiyev M.A., Kolomiec A.F. News in the chemistry of thiirans. *Uspekhi Khimii - (Russian Chemical Reviews)*. 1990, m. 59, № 5, c. 705-737.
6. Allahverdiyev M.A., Huseynova A.T., Farzaliyev V.M. et al. Metoxi-substituted 1,2-aminothioles – antioxidants of lubricants. *Neftehimiya - Petrochemistry*. 1989, no.2, pp. 275-277. (In Russian).
7. Huseynova A.T., Aliyeva K.I., Rzayeva I.A. et al. Synthesis and anti-oxidative activity of 1-amino-4-phenil -2-butanthioles. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal of Applied Chemistry* . 2009, vol. 82. no. 9, pp. 1488-1492.

SYNTHESIS AND RESEARCH INTO NEW DERIVATIVES OF 3- **CHLOR** -1,2 – **EPITHIOPROPANE**

V.M.Farzaliyev, M.A.Allahverdiyev, A.T.Huseynova, S.S.Babayev

*Institute of Chemistry of Additives named after Acad. A.Guliyev
Boyukshorhighway, kv. 2062, Baku, Azerbaijan Republic, AZ1029,; e-mail: ath08bdu@mail.ru*

On the basis of 3-chlor -1,2-epithiopropane, new N,N – diethylditiocarbamate thiiran and thietan have been synthesized. Through the interaction of S-(2,3-epithiopropil) –N,N-diethyldithiocarbamate with some aromatic amines, new 1,2-aminothioles have been obtained. Their antioxidative activity as additives to lubricants studied. It has been established that 1,2-aminothioles show greater anti-oxidative activity as compared to thiirans and thietans. As is supposed, it is attributable to the effect of synergism caused by the presence of atoms of nitrogen, sulphur and functional NH, SH groups in the synthesized compounds.

Keywords: thiiran, thietan, 1,2-aminothioles, N,N – diethylditiocarbamate, additives to lubricants, anti-oxidative activity.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3- ХЛОР – 1,2-ЭПИТИОПРОПАНА

В.М.Фарзалиев, М.А.Аллахвердиев, А.Т.Гусейнова, С.С.Бабаев

*Институт химии присадок им.акад А.Гулиева НАНА
AZ 1029 Баку, Беюкиорское шоссе, кВ.2062, e-mail: ath08bdu@mail.ru*

На основе 3-хлор–1,2–эпитиопропана синтезированы новые N,N–диэтилдитиокарбаматзамещенные тираны и тиетаны. Взаимодействием S-(2,3-эпитиопропил) –N,N -диэтилдитиокарбамата с некоторыми ароматическими аминами получены новые 1,2-аминотиолы. Изучена их антиокислительная активность в качестве присадок к смазочным маслам. Установлено, что 1,2-аминотиолы проявляют более высокую антиокислительную активность по сравнению с тиранами и тиэтанами. Предполагается, что это связано с эффектом синергизма, обусловленным наличием в составе синтезированных соединений атомов азота, серы и функциональных групп NH, SH.

Ключевые слова: *тиран, тиэтан, 1,2-аминотиолы, N,N-диэтилдитиокарбамат, присадки, антиокислительная активность.*

Redaksiyaya daxil olub 26.08.2015.