

BƏZİ SULFAMİDƏVƏZLİ TİETANLARIN SİNTEZİ VƏ ANTIOKSİDLƏŞDİRİCİ XASSƏLƏRİ

R.Y.Əhmədov

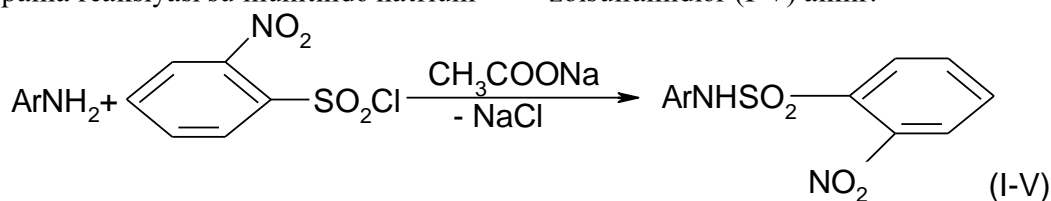
AMEA-nın Aşqarlar Kimyası İnstitutu

Ariləvəzlisulfamidlərin 1,2-epitio-3-xlorpropanla reaksiyası su mühitində natrium hidrokşidin iştirakı ilə tədqiq edilərək müxtəlif sulfamidəvəzli tietanlar sintez edilmiş və onların antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyalarda öyrənilmişdir.

Tərkibində dördüzlü kükürd saxlayan tietanların sintezi və onların antioksidləşdirici xassələri arasındakı əlaqənin araşdırılması sahəsindəki tədqiqatları [1-6] davam etdirərək, müxtəlif aromatik sulfamidlərin 1,2-epitio-3-xlorpropanla reaksiyası su mühitində natrium

hidrokşidin iştirakı ilə tədqiq edilmişdir.

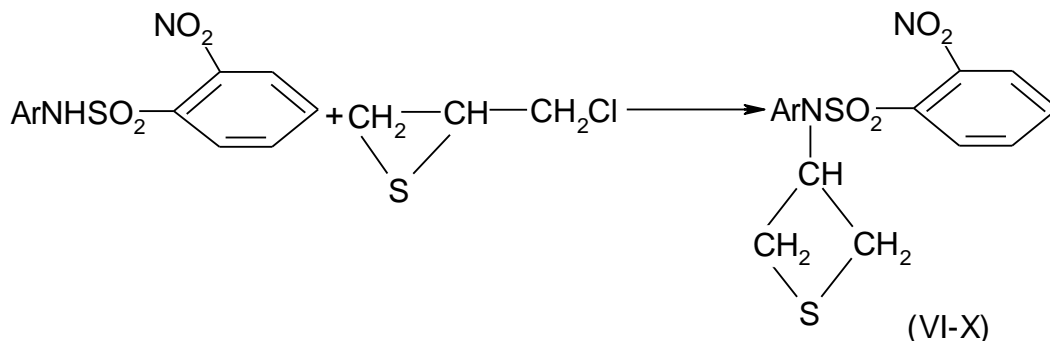
Sulfamidəvəzli tietanları almaq üçün əvvəlcə aromatik aminlərin 2-nitrofenilsulfoxlorid ilə reaksiyası natrium-asetat iştirakında 60-70°C-də aparılır və N-aril-2-nitrobenzolsulfamidlər (I-V) alınır:



Ar = C₆H₅, 2-CH₃-O-C₆H₄, 4-(CH₃)₂CH C₆H₄, 2-ClC₆H₄, 2-C₁₀H₇

Sintez edilmiş N-aril-2-nitrobenzolsulfamidlərin (I-V) 1,2-epitio-3-xlorpropanla (I) reaksiyası su mühitində kalium-hidrokşidin

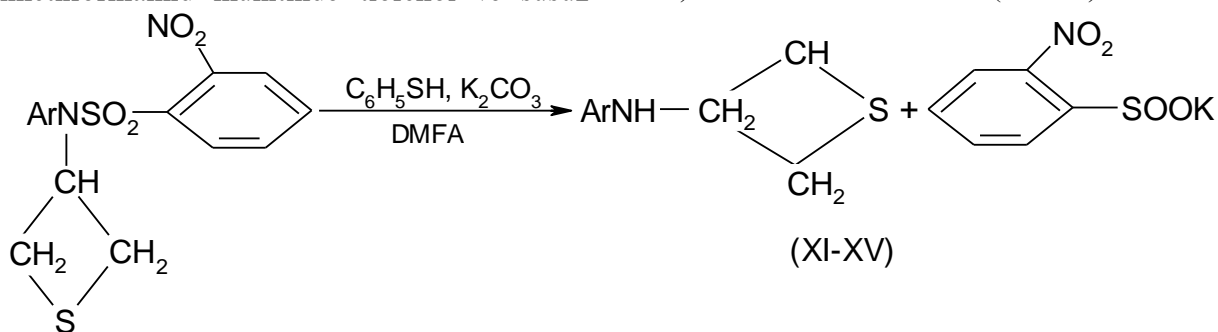
iştirakı ilə aparıldıqda müvafiq N-aril-N-(tietan-3-il)-2'-nitrobenzolsulfamidlər (VI-X) alınır:



Ar = C₆H₅, 2-CH₃-O-C₆H₄, 4-(CH₃)₂CH C₆H₄, 2-ClC₆H₄, 2-C₁₀H₇

N-Aril-N-(tietan-3-il)2'-nitrobenzolsulfamidlərin (VI-X) dimetilformamid mühitində tiofenol və susuz

kalium-karbonat iştirakında 50-60°C-də 2 saat müddətində qızdırdıqda yüksək çıxımla (80-86%) arilaminəvəzli tietanlar (XI-XV) alınır:



Ar = C₆H₅, 2-CH₃OC₆H₄, 4-(CH₃)₂CH C₆H₄, 2-ClC₆H₄, 2-C₁₀H₇

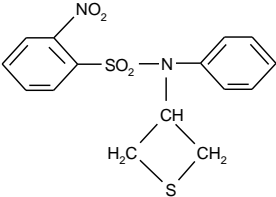
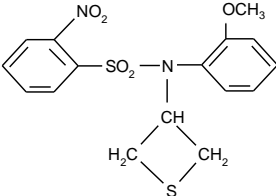
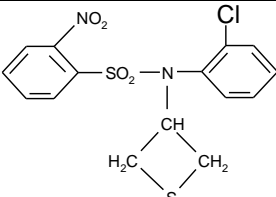
Sintez edilmiş birləşmələrin (I-XV) quruluşu IQ və ^1H , ^{13}C NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir, təmizliyi isə kütlə spektri, nazik təbəqəli xromatoqrafiya və element analizi ilə yoxlanılmışdır.

Sintez edilmiş (XI-XV) birləşmələrin ^1H NMR spektrlərində üçkarbon fraqmentindəki alifatik protonlar $\text{AA}^1\text{BB}^1\text{X}$ mürəkkəb spin sistemi yaradır. Bu sistemdə $^3\text{J}_{\text{sis}}$ və $^3\text{J}_{\text{trans}}$ sabitlərinin qiymətləri bir-birinə yaxın olduğuna görə psevdo sadə spektri verir. Güclü «kırıxa» effektinə malik olan 3,0-3,5 m.h. sahəsində iki tripletdən və 4,5-6,0 m.h. sahəsində kvintet əmələ gətirir. Bu siqnallar nadir olmayan hallarda əlavə parçalanmanı göstərir. Xüsusən də (J) W tipində spin-spin qarşılıqlı təsirin sabiti uzaqdan sıfır olmayan halda bu özünü göstərir. Məsələn, bəzi 3-(arilamino) tietanlarda (XI-XV) metin protonu sekstet şəklində müşahidə olunur. Bu amin qrupundakı hidrogendən protonun parçalanması nəticəsində baş verir. Anilin fraqmentinin o-vəziyyətinə əvəzedici (X) daxil etdikdə və ya 2-naftilamin törəməsinə (XV) keçdikdə Ar-N əlaqəsinin oxu ətrafında fırlanması ləngidilir və

nəticədə əlavə xiral oxu yaradır və alifatik hissədə birləşmənin spektri mürəkkəbləşir. Çünki metilen qruplarının diastereotop protonları bu halda qeyri-simmetrik multiplet halında müşahidə edilir. Tietan fraqmenti NMR spektrində iki siqnal (XI) diastereotop metilen qrupu olan halda üç siqnal spektrin DEPT-135 əksfazlı hissəsində, qüvvətli sahəsində müşahidə olunur. Tietanların (X-XV) kütlə spektrlərində eliminə edilmiş tioformaldehydin parçalanmış molekulyar ionu (M-46) və ayrılmış $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}^-$, CHS və ya CHS^+ hissəcikləri müşahidə olunur. 3-(Fenilamino)-tietan (XI) traktiya elektron zərbəsinin ionlaşması ammoniyak qaz-reaktant iştirakında $[\text{M}+\text{H}]^+$ və $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ kimi intensiv kvazimolekulyar ionları müşahidə edilir.

Sintez edilmiş arilaminəvəzli tietanların (XI-XV) antioksidləşdirici xassəsi model reaksiyalarında kumolun oksidləşməsində tədqiq edilmiş və onların kumilperoksid radikalları ilə reaksiyasının və kumilhidroperoksidinin parçalanmasının kinetik parametrləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. 3-Tietaniləvəzli aromatik aminlərin kumilperoksid radikalları ilə reaksiyasının və kumilhidroperoksidin parçalanmasının kinetik parametrləri

Birləşmələrin № si	İnhibitorun formulu	T=60°C (AIBN)= $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l		T=110°C		
		f	$K_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol.s	K, l/mol.s	v	τ , dəq
VI		1.23	1.60	0.90	7500	90
VII		1.40	1.37	0.36	6000	100
IX		1.02	1.10	0.21	5000	80

XI		2.07	1.92	0.73	9000	120
XII		2.59	2.44	0,96	10500	155
XIII		2.73	2.91	1.18	12000	170
XIV		1.73	1.63	0.61	8100	120

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi antioksidləşdirici xassəni xarakterizə edən inhibitorlaşmanın stexiometriya sabitinin (f) qiyməti 1.02-2.73 arasında dəyişir. Arilaminəvəzli tietanlarda (XI-XIV) f-in qiyməti qeyd edilən aromatik sulfamidlər əsasında alınan tietanlara (VI-IX) nisbətən yüksək olub 1.73-2.73 hüdudunda dəyişir. Digər tərəfdən arilaminəvəzli tietanlarda aromatik halqada olan elektrodonor qruplar (metoksi, izopropil) antioksidləşdirici xassəni yüksəldir (f =2.59-2.73). Lakin elektroakseptor qrup olan xlorda f-in qiyməti 1.73 olur. Analoji olaraq inhibitorlaşmanın sürət sabiti (K_7) də 1.10-2.91 l/mol s hüdudunda dəyişir.

K_7 -nin qiyməti aromatik halqada izopropil radikalı olan tietaniləvəzli arilamində (XIII) ən yüksək qiymət $K_7=2.91$ l/mol-s. alır. Ən aşağı qiymət isə IX birləşmədə ($K_7=1.10$ l/mol.san.) müşahidə edilir.

Tədqiq olunan birləşmələr həmçinin kumolun oksidləşməsində aralıq məhsul kimi alınan kumilhidroperoksidi katalitik olaraq parçalayır və molekulyar məhsullara çevirir. Cədvəl 1-dən görünür ki, bir molekul tədqiq edilən birləşmə və ya onun aralıq məhsulu minlərlə molekul kumilhidroperoksidi parçalamağa qadirdir. Məsələn, ən yüksək katalitik faktora (ν) yenə də arilaminəvəzli tietanlarda elektrodonor qruplar izopropil və metoksi olan halda ən yüksək qiymətə çatır və $\nu=10500-12000$ olur. Kumilhidroperoksidin parçalanmasının ən yüksək qiyməti də qeyd edilən birləşmələrdə (XII-XIII) ($K=0.96-1.18$) alır. Ən yüksək induksiya effekti də XII-XIII birləşmələrdə ($\tau=155-170$ dəq) müşahidə edilir.

Yuxarıda deyilənlərdən göründüyü kimi sintez edilmiş birləşmələr karbohidrogenlərin,

yağların, yanacaqların oksidləşməsinə qarşı inhibitor kimi istifadə edilə bilər.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş birləşmələrin ^1H NMR spektrləri tezliyi 90 Mhs olan Jeol FX spektrofotometrində çəkilmişdir. Daxili standart kimi tetrametilsilandan (TMS) istifadə edilmişdir. Həllədiçi kimi karbon 4-xloriddən istifadə edərək δ şkalasında 0,03 m.h. dəqiqliyi ilə ölçmə aparılmışdır. Həmçinin ^1H , ^{13}C NMR spektrləri Bruker Δv (300 Mhs) cihazında çəkilmişdir. Kütlə spektrləri Finniqan MAT İNCOS 50 cihazında çəkilmişdir.

Nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) sulfol UV-254 plastinkasında aparılmışdır. Elüent kimi izopropil spirtinin heksan ilə (1:5, 3:5) və digər nisbətindəki qarışığı götürülmüşdür. Yod buxarları plastinkanı aydınlaşdırdıqda, həmin təmizliyi yoxlanılan birləşmənin bir ləkəsi alınır.

N-Fenil-2-nitrobenzolsulfamidin (I) sintezi

Termometr, damcı qığı və qarışdırıcı qurğu ilə təchiz olunmuş 100ml həcmində olan üçboğazlı yumrudibli kolbaya 9.3 q (0.1 mol) anilin; 9q (0.11 mol) natrium-asetat (quru) 60ml (50%) etil spirtindəki məhlulu yerləşdirilir və sürətlə qarışdırılır. Reaksiya qarışığının üzərinə 30 dəqiqə müddətində 11.1 q (0.05 mol) 2-nitrobenzolsulfoxlorid damcı-damcı əlavə edilir, sarı krisatallar çökməyə başlayır. Sonra reaksiya qarışığının temperaturunu 60-70°C-yə qədər qaldırılır və yenidən 30 dəqiqə qarışdırılır. Reaksiya qarışığı soyudulur, su ilə və sonra qatı xlorid turşusu ilə 600 ml həcminə qədər məhlul durulaşdırılır. 12.2 q N-fenil-2-

nitro- benzolsulfamid alındı. Çıxım 45 % təşkil

edir. Ərimə temperaturu 119-120°C (metanol-su,4:1). ¹H NMR spektri (CDCl₃) .m.h. 7,13-7,37,m (6H,C₆H₅H₂NH), 7,54-7,63 (1H,J=7,7 və 1,5 As), 7,66-7,75t.d (1H,J=7,7 və 1,5 Hs). 7,54-7,63 t.d. NMR ¹³C spektri (CDCl₃) .m.h.: 123,7 (2C), 12,57, 127,0,129,9, 132,2 , 132,6, 133., 134.4, 135.9 148.6 Kütlə spektri m/z (I_{nisbi},%): 278 (M) (10), 92 (78), 76 (21), 65 (100),

50(53), 39 (83).

Analoji olaraq digər tərkibində müxtəlif əvəzədicilər saxlayan aromatik aminlərin 2-nitrobenzolsulfoxloridlə reaksiyasından N-Aril-2-nitrobenzolsulfamidlər (II-V) sintez edilmişdir. Onların fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Sintez edilmiş birləşmələrin (I-V) çıxımı və bəzi fiziki kimyəvi sabitləri

Birləşmələrin №-si	Çıxım, %-lə	Ərimə temp.°C	Tapılmışdır,%				Brutto formul	Hesablanmışdır, %				R _f
			C	H	N	S		C	H	N	S	
I	96	119-120	51.59	3.82	10.23	11.74	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	51.79	3.62	10.07	11.52	0.58
II	90	86-87	50.43	3.71	9.28	10.23	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	50.64	3.92	9.09	10.40	0.61
III	96	137-139	54.47	5.16	8.59	10.22	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	56.24	5.03	8.74	10.01	0.73
IV	96	103-104	45.86	2.73	9.13	11.08	C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₄ SCI	46.09	2.90	8.96	11.34	0.56
V	72	205-207	58.22	3.43	8.81	9.49	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	58.53	3.68	8.53	9.77	0.69

N-Fenil-N-(tietan-3-il) -2' nitrobenzolsulfamidin (VI) sintezi

Termometr, damcı qığı və mexaniki qarışdırıcı qurğu ilə təchiz olunmuş 250 ml həcmində olan üçboğazlı yumrudibli kolbaya 4.75 q (20 m mol) N-fenil-2-nitrobenzolsulfamidin damcı-damcı 1.3 q (23 m ol) kaliumhidroksidin 80 ml sudakı məhlulun üzərinə əlavə edilir və sürətlə qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığının üzərinə 2.4 q (0.2 m mol) 1,2-epitio-3-xlorpropan əlavə edilir və 50 saat müddətində otaq temperaturda güclü qarışdırmaqla davam etdirilir. Bu müddət ərzində sarı rəngli məhlul getdikcə ağarır və çökür. Çöküntü süzmə ilə ayrılır, su ilə yuyulur və 100 ml CCl₄ karbon 4-xloridlə həll edilir. Üzvi hissə əvvəlcə 5% -li 150 ml natrium-hidroksid ilə, sonra 100 ml su ilə və ən nəhayət 50 ml natrium-xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulur. Maqnezium-sulfat üzərində qurutduqdan sonra həlledici su nasosunda birləşdirilmiş qurğuda qovulur.

Yerdə qalmış bərk hissə dietil efiri ilə yuyulur və heptan –karbon 4-xlorid 1:2 nisbətində yenidən kristallaşdırılır Ərimə temperaturu 110-111°C. 2.5q N-fenil-N-(tietan-3-il)-2-nitrobenzolsulfamid alınır. Çıxım 40 % təşkil edir.

¹H NMR spektri (CDCl₃), m.h. 3,28 «t» (2H), 3.43-3.54 m (2H), 5.66-5.81 m (1H), 7.04-7.12 m (2H), 7.34-7.54 m (5H), 7.64-7.73 m (2H),

¹³C NMR spektri (CDCl₃), m.h. 35.7(2C), 54,7,124,5, 130,0 (2C), 131,7, 132,5,132,7, 132,9 (2C), 134,0, 148,2

Kütlə spektri, m/z (I_{nisbi}, %): 350 [M], (2). 304(63), 118 (85), 104 (71), 91 (100), 77 (85), 78 (80), 65 (27), 51 (56), 45 (56), 39(34),

Analoji olaraq digər sulfamidlərin (I-V) 1,2-epitio-3-xlorpropanla reaksiyasından N-aril-N-(tietan-3-il)-2'-nitrobenzolsulfamidlər (VI-X) sintez olunmuş və onların fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3. Sintez edilmiş birləşmələrin (VI-XV) çıxımı və bəzi fiziki - kimyəvi sabitləri

mə	le-	mə	te	mp	Tapılmışdır,%	Brntto Formul	Hesablanmışdır, %	R _f
----	-----	----	----	----	---------------	---------------	-------------------	----------------

			C	H	N	S		C	H	N	S	
VI	39	109-110	51.29	4.17	7.81	18.54	$C_{15}H_{14}N_2O_4S_2$	51.41	4.03	7.99	18.30	0.46
VII	41	71-72	50.32	4.08	7.56	17.44	$C_{16}H_{16}N_2O_5S_2$	50.51	4.24	7.36	17.32	0.54
VIII	27	188-189	55.27	5.32	6.96	16.12	$C_{18}H_{20}N_2O_4S_2$	55.08	5.14	7.14	16.34	0.41
IX	31	120-121	46.49	3.67	7.05	16.83	$C_{15}H_{13}N_2O_4SCl_2$	46.81	3.40	7.28	16.66	0.57
X	44	160-161	56.81	4.25	7.13	15.82	$C_{19}HN_2O_4S_2$	56.98	4.03	7.00	16.01	0.68
XI	80	56-57	65.59	6.93	8.27	19.58	$C_9H_{11}NOS$	65.41	6.71	8.48	19.40	0.73
XII	86	61-62	61.68	6.54	7.36	16.27	$C_{10}H_{13}NOS$	61.51	6.71	7.17	16.42	0.59
XIII	71	67-68	69.36	8.05	6.92	15.12	$C_{12}H_{17}NS$	69.52	8.26	6.76	15.47	0.61
XIV	6	47-48	54.26	4.84	7.27	16.29	$C_9H_{10}NSCl$	54.13	5.05	7.01	16.06	0.48
XV	080	164-165	72.31	6.27	6.42	14.68	$C_{13}H_{13}NS$	72.52	6.09	6.51	14.89	0.63

3-(Fenilamino) tietanın (XI) sintezi.

Termometr və qarışdırıcı qurğu ilə təchiz olunmuş 250 ml həcmindəki yumrudibli üçboğazlı kolbaya 15.4 q (0.05 mol) N-fenil-2'-nitro-N-(tietan-3-il)benzolsulfamid (X) 11.5 q (0.1 mol) tiofenol və 41.4 q (0.3 mol) susuz kalium-karbonat və 100 ml dimetilformamid yerləşdirilir. 50-60°C-də 2 saat qarışdırılır. Reaksiyanın gedışı narın təbəqəli xromatoqrafiya ilə tənzim edilir. Elüvent kimi CCl_4 – dən istifadə edilir. İlk məhsul kimi istifadə olunan N-fenil-2-nitro-N-(tietan-3-il) benzolsulfamidinin ləkəsi görünür. $R_f=0,9$ sarı rəngdə ləkə olub, 2-nitrodifenilsulfona və rəngsiz $R_f =0,5$ ləkəyə uyğun gəlir. Reaksiya qarışığı efirlə işlənir və üzərinə 150 ml su ilə əlavə edilir. Sonra 150 ml efirlə ekstraksiya edilir. Efir 200 ml su ilə yuyulur. Su hissə 3n HCl ilə turşulaşdırılır. Su hissəsi 100 ml dietil efir ilə ekstraksiya edilir və kənar edilir. Su hissə 15 %-li NaOH ilə qələvi reaksiyası verənə qədər yuyulur. Qarışıq 150 ml efirlə ekstraksiya edilir və efir hissə 100 ml su ilə yuyulur. Sonra isə natrium-xlorla

doğrudurlur və ayrılmış məhlul kalium-xlorid üzərində qurudulur. Həllədiçi su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda buxarlandırılır. Qalıq etil spirti və su qarışığında yenidən kristallaşdırılır. 6,2 q 3-(fenilamino) tietan (XI) alındı. Çıxım 75 % təşkil edir. Ərimə temperaturı 57-58°C. H NMR spektri ($CDCl_3$), m.h. : 3,32 «t» (2H), 3,9-4,3 geniş siqnal (IH), 4,86 «kvintet» (IH), 6,61 d (2H, J=7,7 hs), 6,79 (IH, J= 7,7 hs), 7,22 (2H, J=7,7 hs). ^{13}C NMR spektri ($CDCl_3$) m.h.: 36,9(-, 2C), 52,4, 113,6 (2C), 118,9, 129,9 (2C), 145,8.

Kütlə spektri (kimyəvi ionlaşma, NH_3), m/z (I_{nisbi} , %): 166 [M+H] 90,183 [M+ NH_4] – (100).

Analoji üsulla N-aril-2'-nitro – (N-tietan-3-il) – benzolsulfamidlərin (VI-X) tiofenol, kalium-karbonat iştirakında dimetilformamid mühitində 3-(Ariilamino) tietanlar (XI-XV) sintez edilmişdir. Onların fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 3-də verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Аллахвердиев М.А., Акперов Н.А., Фарзалиев В.М. и др. // Нефтехимия. 1990. т. 30. № 5. С. 706.
2. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Бабаев С.С., Акперов Н.А. // Нефтехимия. 1995. т. 35. № 1. С. 67.
3. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Бабаев С.С., Акперов Н.А. // Нефтехимия. 1995. т. 74. № 2. С. 136.
4. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Магеррамов А.М., Рзаева И.А. // Журнал прикладной химии. 2001. т.74. №1. С. 110.
5. Allahverdiyev M.A., Fərzəliyev V.M., Mustafayev K.N., Əhmədova N.A. // Azərbaycan Kim. Jurnalı. 2000. № 1. S. 26.
6. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Бабаев С.С. // Журнал прикладной химии. 1994. т. 67. № 6. С. 1020.
7. Sander M. // Monatshem. 1965. В. 96. P. 896.

**СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
СУЛЬФАМИДЗАМЕЩЕННЫХ ТИЕТАНОВ****Р.Ю.Ахмедов**

Исследована реакция арилзамещенных сульфамидов с 1,2-эпителио-3-хлорпропаном в водной среде в присутствии гидроксида натрия. Синтезированы различные сульфамидзамещенные тиетаны и изучены их антиокислительные свойства в модельных реакциях.

**SYNTHESIS AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SULPHAMID
SUBSTITUTED THIETHANES****R.Y.Akhmedov**

The reaction of arylsubstituted sulphamides with 1,2-epythio-3-chloropropanol in the water medium in the presence of sodium hydroxide has been investigated. Various sulphamid substituted thiethanes have been synthesized and their antioxidant properties in the model reactions studied.