

UOT 546.347

3-XLOR-1,2-EPİTİOPROPAN ƏSASINDA YENİ HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ SÜRTKÜ YAĞLARINA BİR AŞQAR KİMİ TƏDQIQI

A.T.Hüseynova

Bakı Dövlət Universiteti

Az 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç. 23, e-mail: info@bsu.az

3-Xlor 1,2-epitiopropanın bəzi heterotsiklik turşularla qarşılıqlı təsirindən yeni tiiran və tietan birləşmələri, fenotiazin ilə qarşılıqlı təsirindən isə yeni fenotiazin birləşmələri sintez edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələr sürtkü yağlarına antioksidant, antimikrob və sürtünmə və yeyilməyə qarşı davamlı aşqar kimi öyrənilmişdir.

Aşqar sözlər: tiiran, tietan, fenotiazin, aşqar, sürtkü yağı.

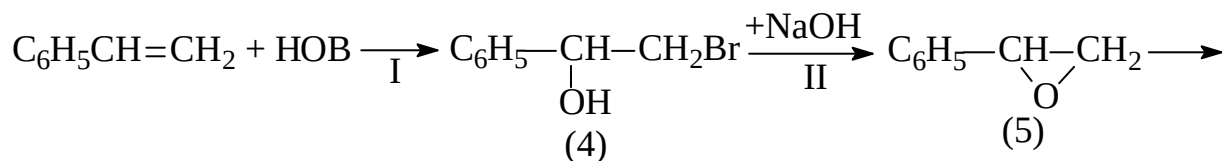
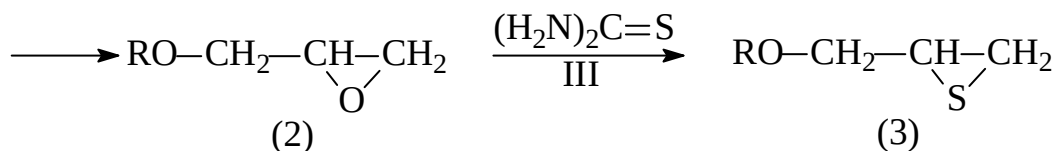
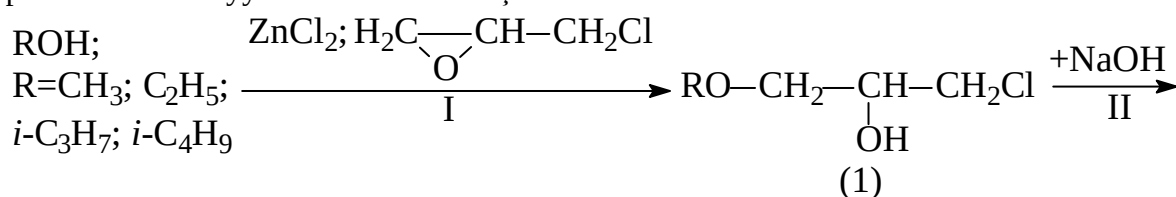
Kükürdüzvi, eləcə də kükrdlü və azotlu heterotsiklik birləşmələr çox geniş tətbiq dairəsinə malik birləşmələrdir. Bu heterotsiklik birləşmələr əsasında alınan dərman preparatları (aminazin, triftazin, sitazin, xlorasizin və.s) tibbi praktikada geniş tətbiq edilir [1,2].

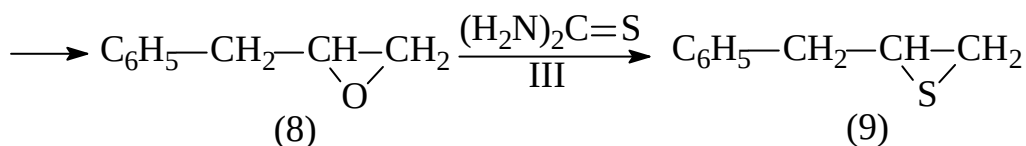
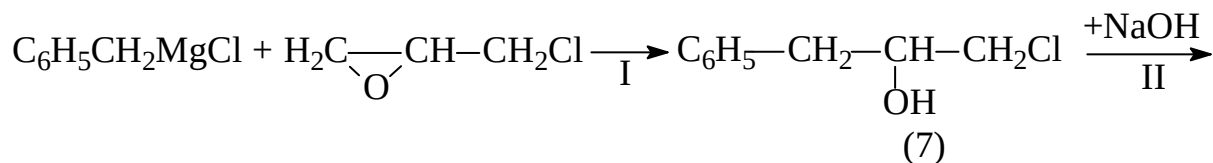
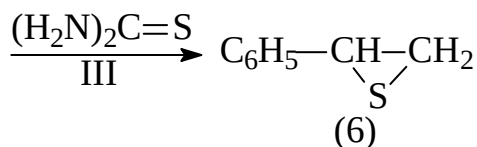
Həmçinin bu birləşmələr yüksək antioksidant, antimikrob xassəyə malik olduqlarından sürtkü yağlarına bir aşqar kimi əlavə edilə bilər [3,4].

Kükürdüzvi heterotsiklik birləşmələr üzvi kimyanın nəzəri problemlərinin həllində də vacib rol oynayır. Üçüzvli heterotsiklik birləşmələr-tiiranlar müxtəlif elektrophil, nukleofil reagentlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq praktiki əhəmiyyətli üzvi birləşmələrin

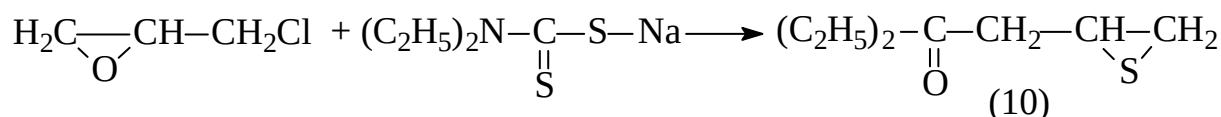
alınması üçün bir sinton rolunu oynayır.

Tiiranların sintezi və xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində aparılan işləri [5-9] davam etdirərək biz yeni müxtəlif əvəzli tiiranlar sintez edib, onların sürtkü yağlarına bir aşqar kimi təsirini öyrəndik. Başlangıç maddə kimi müxtəlif əvəzli spirtlərdən, stiroldan, Qrinyar reaktivindən istifadə etməklə tiiranların alınmasında kükürdləşdirici reagent kimi tiokarbamidən istifadə edilmişdir. 3-Xlor-1,2-epitiopropan əsasında tiiranların alınmasında isə N,N-dietilditiokarbamatın natrium duzundan istifadə edildi. Birinci halda tiiranın alınması üç mərhələli prosesdir:





Kükürləşdirici reagent kimi N,N-dietilditiokarbamatın natrium duzundan istifadə etdikdə isə bir mərhələli üsullu yeni tiiran alınır:



Reaksiyanın gedishinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə nəzarət edildi, quruluşu isə fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə təsdiq edildi:

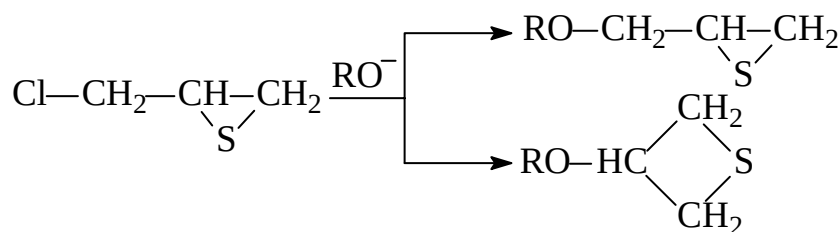
Tiiran 1H NMR spektrində 1.10-1.45 m.h sahədə $(C_2H_5)_2N$ fraqmentində olan iki metil qruplarının protonları triplet şəklində görünür. Kükürd atomu ilə əlaqələnmiş CH_2 fraqmentinin protonlarının siqnalları iki dublet formada 2.45-2.60 m.h sahədə görünür, $C-S$

qrupu ilə əlaqələnmiş CH_2 qrupunun protonları və azot atomu ilə əlaqəli iki metilen qruplarının siqnalları bir-birini örtərək multiplet formada zəif sahədə 3.60-4.75 m.h.

görünür.

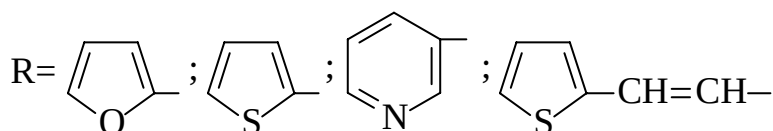
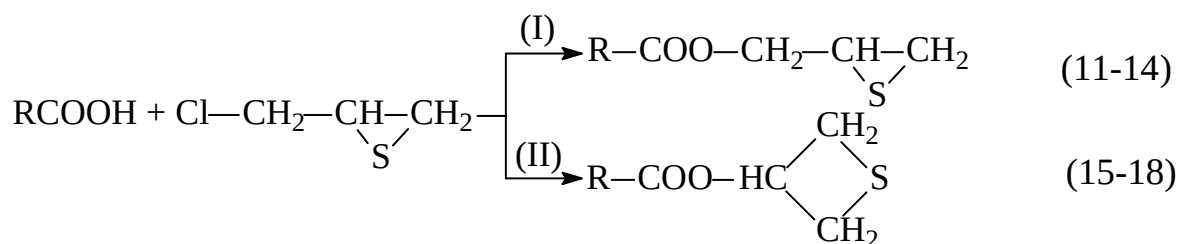
Bəzi heterotsiklik turşuların 3-xlor-1,2-epitiopropanla qarşılıqlı təsirindən şəraitdən asılı olaraq tiiranın və ya tietanın müvafiq törənməsi alınır.

Polyar aproton həlledicilərdə tiiranlar, sulu mühitdə tietanlar üstünlük təşkil edir. Müəlliflərin fikrincə [10], bu reaksiyaların nəticələri müxtəlif mühitlərdə tiiran halqasının açılmasından asılıdır. Suyun təsiri ilə həlqənin ikili karbonun yanında nukleofil açılması tietan birləşmələrinin alınmasına səbəb olur, əksinə aproton həlledicilərdə həlqə birli karbon atomu yanında açılır ki, bu da tiiran həlqəsinin yaranmasına gətirib çıxarır:



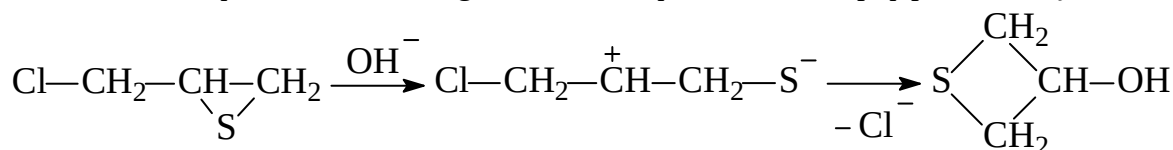
Bəzi heterotsiklik turşuların 3-xlor-1,2-epitiopropanla reaksiyasını quru qələvi iştirakında propanol mühitində apardıqda

uyğun tiiranlar, qələvənin sulu məhlulunda apardıqda isə tietanlar sintez etdik:

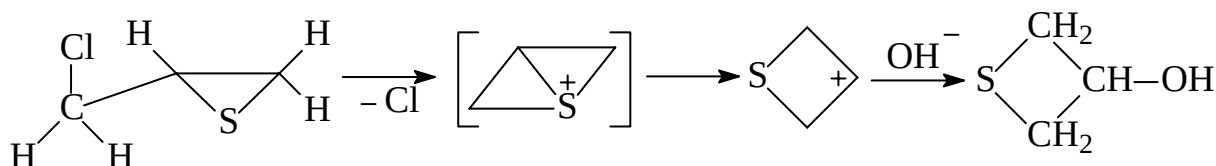


Ehtimal edilən mexanizmə görə [10] əvvəlcə tiiran həlqəsi nukleofil reagentlərin

təsiri ilə “anomal” açılır və sonra isə tietan həlqəsinin aninotrop qapanması baş verir.



Digər ehtimal edilən mexanizmə görə tiiran həlqəsinin tietana çevrilməsi “tiiran-tietan” qruplaşması nəticəsində baş verir.



Reaksiyanın bu sxem üzrə getməsi yalnız anionun effektiv solvatlaşması şəraitində mümkündür, əks təqdirdə isə reaksiyanın xlor atomunun əvəz olunması istiqamətində getməsi müşahidə olunur.

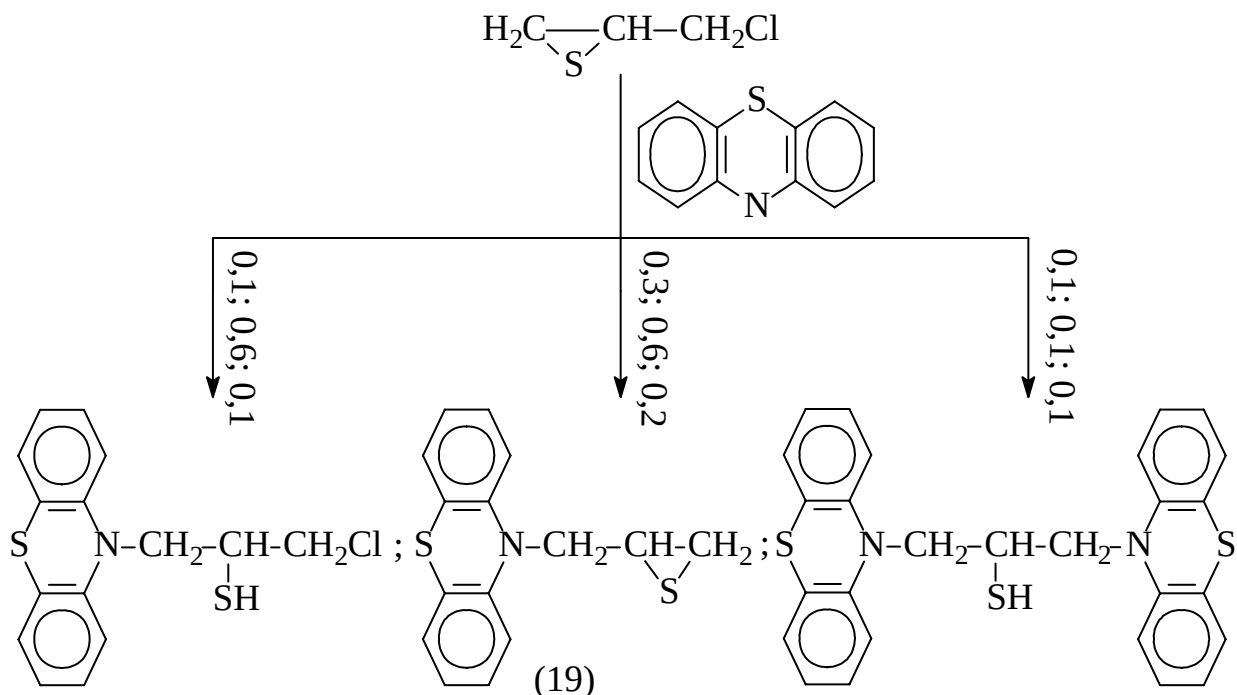
3-Xlor-1,2-epitiopropanın uyğun heterotsiklik turşularla reaksiyasında fazalararası katalizatorndan $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ istifadə etdik ki, bu da əsas məhsulun çıxımının 1.5-2 dəfə artmasına səbəb oldu.

Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli və qaz-maye xromatoqrafiya ilə nəzarət edilmiş, quruluşu, fiziki-kimyəvi tədqiqat, tərkibi və təmizliyi element analizi üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Tietanların İQ spektrlərində 720 və 1450 sm^{-1} sahədə tietan həlqəsindəki C–S rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun uyqulama zolağı müşahidə edilir. Karbonil qrupunun valent rəqslərinə uyğun udulma zolağı isə 1705 sm^{-1} sahəyə uyğun gəlir. ^1H NMR spektrlərində isə tietan həlqəsində yerləşən iki metilen qrupunda olan dörd protonun siqnalı multiplət halında, 2.9-3.5 m.h. sahə intervalında,

5.72.m.h.-də tietan tsiklindəki metin qrupunun yeganə protonu kvinlet şəklində müşahidə edilir.

Azotlu və kükürlü heterotsiklik birləşmələrin sintezi istiqamətində aparılan işləri [11-15] davam etdirərək biz fenotiazinin 3-xlor-1,2-epitiopropanla qarşılıqlı təsir reaksiyasını araşdırdıq. Bu istiqamətdə aparılan işlərin davamı kimi biz fenotiazinin 3-xlor-1,2-epitiopropanla qarşılıqlı təsir reaksiyasını araşdırdıq. Reaksiyada sublimasiya edilmiş fenotiazindən istifadə edilmişdir. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə nəzarət edilmiş və götürülən maddələrin mol nisbətindən asılı olaraq üç yeni maddənin alındığı müəyyən edilmişdir. Aprotionlu həlledici kimi dimetilformamid, katalizator kimi isə kalium hidroksiddən istifadə edilmişdir. Reaksiya 60-70°C-temperaturda fenotiazin tam sərf olunana qədər aparılır. Çox qızmanın qarşısını almaq üçün narın əzilmiş kalium hidroksid reaksiya qarışığına hissə-hissə verildi. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə nəzarət edildi.



Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu İQ və NMR spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Fenotiazinin İQ spektrində 3390 cm^{-1} -də görünən intensiv zolaq NH rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. Belə ki, NH rabitəsinə $\text{CH}_2\text{CHSHCH}_2\text{Cl}$ və $-\text{CH}-\text{CH}_2$ qrupu

daxil edildikdə həmin zolaq itir. Onun yerinə 3420 cm^{-1} uyğun gələn zolaq ortaya çıxır. Bu isə daxili hidrogen əlaqəsində iştirak edən SH qrupunu xarakterizə edir. 1325 cm^{-1} udulma zolağı isə bütün birləşmələrdə olan C-N əlaqəsinin valent rəqslərinə xarakterizə edir. İki aromatik halqada olan C=C rabitəsinin valent rəqsləri $1580-1445 \text{ cm}^{-1}$ sahəsindəki zolaqlarla xarakterizə olunur. C-Cl rabitəsinin valent rəqsləri isə 765 cm^{-1} zolağa uyğun gəlir.

Aromatik nüvədə olan protonların siqnalları 6.3-7.3 m.h. sahəsində multiplet şəklində aydınlaşır.

3.02.m.h. sahədə tiiran həlqəsindəki CH qrupunun protonu multiplet şəklində, nisbətən zəif sahədə - 4.25 m.h. CH_2 qrupunun

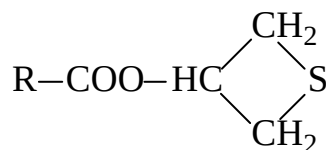
protonları iki duplet sis və trans vəziyyətlərlə müşahidə edilir.

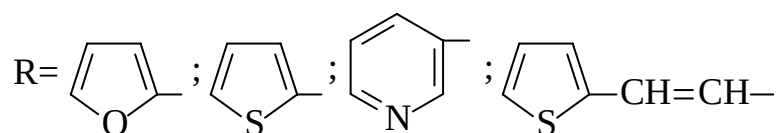
Sintez edilmiş birləşmələr rəngli kristal birləşmələr olub suda həll olurlar. Üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar.

Xalq təsərrüfatında müxtəlif tipli yeni maşın və mexanizmlərin geniş miqyasda tətbiq edilməsi, onların müxtəlif iqlim və iş rejimində istifadə olunması müxtəlif xassəyə malik olan yüksək keyfiyyətli yanacaq və sürtkü yağı tələb edir. Təcrübə göstərir ki, böyük xalq təsərrüfatı əhəmiyyətli olan bu problem ancaq müxtəlif xassəyə malik olan üzvi aşqarların vasitəsilə həll edilə bilər.

Belə aşqarların içərisində iki valentli kükürdün üzvi birləşmələrinə xüsusi yer verilir. Ədəbiyyatda verilən məlumata görə belə birləşmələrin bəziləri oksidləşmənin, korroziyanın, sürtəlmənin, yeyilmənin qarşısını almaq üçün sürtkü yağlarında bir aşqar kimi müvəffəqiyyətlə istifadə olunur [4].

Bütün bunları nəzərə alaraq eləcə də bu istiqamətdə apardığımız elmi-tədqiqat işlərinin davamı kimi ümumi formulu





olan tietanlar sintez edib, onların sürtkü yağlarına bir aşqar kimi xassələrini öyrəndik.

Göstərilən birləşmələr 3-xlor-1,2-epitiopropanın uyğun heteterotsiklik turşularla qarşılıqlı təsirindən sintez edilmişdir, həmin birləşmələrin antioksidləşdirici təsiri xemilüminessensiya metodu ilə öyrənilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin antioksidləşdirici təsiri sənayedə tətbiq olunan ionol aşqarı ilə müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Bu birləşmələrin antioksidləşdirici təsir effekti ilə onların quruluşu arasındakı əlaqəni müəyyən etmək üçün tədqiq edilən birləşmələrin vazelin

yağında 0.1; 0.5; 1.0% qatıldığında olan məhlullar hazırlanmışdır. Hər bir birləşmədən nümunə üçün 5ml götürülür. Sınaq DUIS 382-52-yə müvafiq olaraq 100 dəqiqə müddətində 200°C temperaturda aparılır. Sınaq nəticələri cədvəl 1-də verildiyi kimidir. Cədvəldən göründüyü kimi sınaqdan keçirilən tiiranlar və tietanlar vazelin yağına əlavə edildikdə xemilüminessensiya işıqlanmasına görə antioksidləşdirici effekt (46-79) təşkil edir və özlərinin antioksidləşdirici effektivliyinə görə etalon kimi istifadə olunan ionoldan xeyli üstünlüyə malikdirlər.

Cədvəl 1. Müxtəlif əvəzli tiiran və tietanların vazelin yağının keyfiyyətinə antioksidləşdirici təsiri

№	Vazelin yağında aşqarların %-lə qatılığı	Xemilüminessensiya işıqlanmasına görə nisbi effektivlik
11	0.1	47
	0.5	68
	1.0	72
12	0.1	61
	0.5	73
	1.0	76
13	0.1	51
	0.5	69
	1.0	77
14	0.1	46
	0.5	67
	1.0	72
15	0.1	50
	0.5	73
	1.0	69
16	0.1	63
	0.5	77
	1.0	74
17	0.1	59
	0.5	78
	1.0	75
18	0.1	46
	0.5	73
	1.0	68
19	0.1	65
	0.5	76
	1.0	79
İonol	–	0
	0.5	60.2
	1.0	66.4

Sınaq nəticələrindən görünür ki, tsikldə heteroatomun dəyişməsi antioksidləşdirici effektivliyə az təsir göstərir. Tiiranlardan uyğun titanlara keçdikdə antioksidləşdirici effektivliyin artdığı müşahidə edilir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, tiiranlardan fərqli olaraq tietanlarda ən böyük antioksidləşdirici effektivlik 0.5% qatılıqda müşahidə edilir. Bu birləşmələr içərisində ən yüksək antioksidləşdirici effekti isə 3-fenotiazin-1,2-epitio-propan göstərir.

Sınaq nəticələrindən aydın oldu ki, sintez edilmiş hər bir birləşmə vazelin yağının antioksidləşdirici xassəsini yüksəldir və sənayedə tətbiq olunan ionoldan üstün xassə göstərir.

Sintez edilmiş birləşmələrin yağların yeyilmə və siyrlmə xassələrini öyrənmək məqsədilə həmin maddələrin TB-20 yağında məhlulları hazırlanmış və bu yağlar dördşarlı sürtünmə maşınında standart üsulla (CT9492-60) sınaqdan keçirilmişdir. Bütün maddələr yağda eyni mol (0.034) qatılıqda götürülmüşdür.

Sınaq nəticələrindən göründüyü kimi tiiran tipli birləşmələrin yağların yeyilmə xassələrinin xarakterizə edən kəmiyyətlərə tsikldə olan heteroatomun dəyişməsi əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir. Hətta sürtünmə xassəsini xarakterizə edən sürtünmə ləkəsinin diametri (Ds) bir-birinə çox yaxındır.

Cədvəl 2. Müxtəlif əvəzli tiiranların sürtkü yağının keyfiyyətinə təsiri.

Nö	TB-yagında aşqarların qatılığı (0,034 mol)	İs	Pb κΓ	Pl κΓ	Ds mm
11	6.3	67	1380	3300	0.41
12	6.8	78	1400	3850	0.38
13	6.6	76	1350	3800	0.36
14	7.0	74	1380	3550	0.40
15	6.3	78	1420	4383	0.38
16	6.8	66	1370	3270	0.40
17	6.6	74	1390	3700	0.34
18	7.0	74	1290	3750	0.36
19	8.0	66	1290	3450	0.37
LZ-23	5.0	46	1098	2195	0.60
Anqlomol - 99	6.5	60	1382	3900	0.30
Tb-20 yağı	–	31	774	1558	0.72

Sınaq nəticələrindən göründüyü kimi aşqar əlavə edilmədən TB-20 yağının siyrlmə indeksi (İs) 31 olduğu halda aşqar əlavə edildikdən sonra bu göstərici (67-78) həddində dəyişir. Göründüyü kimi kükdə atomlarının sayı eyni olan (12) və (19) birləşmələrində siyrlmə xassəsini xarakterizə edən siyrlmə indekslərinin qiyməti bərabərdir:

$$İs(12)=İs(15)$$

Müvafiq tiiranlar (11-14) ilə tietanları (15-18) müqayisə etdikdə görürük ki, bu iki sinif heterotsiklik birləşmələrin sınaq

göstəriciləri bir-birindən fərqlənir. Yəni yeyilmə və siyrlmə xassələrini xarakterizə edən göstəricilər müvafiq tiiranlardan (11-14) tietanlara (15-18) keçdikdə azalır.

Ümumiyyətlə cədvəldən göründüyü kimi bütün sintez edilmiş tiiran və tietan tipli birləşmələri TB-20 transmissiya sürtkü yağına əlavə etdikdə onun istismar göstəriciləri yaxşılaşır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, sintez edilmiş birləşmələr öz sınaq nəticələrinə görə sənayedə istifadə edilən Anqlomol-99 və LZ-23 aşqarlarından xeyli üstünlüyə malikdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Кулаков И.В., Айнабаев А.А., Нуркенов О.А., Газалиев А.М. Синтез N-алкалоидацильных производных фенотиазина. // Журнал прикладной химии. Т.81. 2008. вып.2. С.274-277.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина. 1987. 4.1. С.39.
3. Гольдфейн М.Д., Гладышев Г.П. Кинетика и механизм ингибированной полимеризации виниловых мономеров. // Успехи химии. Т.57. №11. С.1888.
4. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.:Химия. 1985. С. 35.
5. Pat. 20080073 (Azərbaycan) 2008. 1,2-Epitio-5-oksa-6,6,7,7,8,8,8-heptaflüoroktanın sürtkü yağlarına siyirlmə aşqarı kimi. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə., Hüseynova A.T.
6. А.С. СССР. № 1593169 1990. 1,2-Эпитио-4-окса-6,7-тетрафторгентан в качестве противозадирной присадки к трансмиссионным маслам. Гусейнова А.Т., Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Акперов Н.А.
7. Гусейнова А.Т. Исследование противозадирных и противоизносных свойств некоторых тиранов. //Химические проблемы. 2007. №1. С.105-107.
8. Гусейнова А.Т., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. Полифторалкоксиметилтираны и 2-анилиноэтантолы // ЖОрХ. 2008. Т.44. Вып.7. С.958-961.
9. Магеррамов А.М., Надим Н.А., Гусейнова А.Т., Аллахвердиев М.А. Синтез и свойства перфторсодержащих тиранов. // Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук. 2002. №2. С. 11-16.
10. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука. 1978. С.343.
11. Гусейнова А.Т., Аллахвердиев М.А., Магеррамов А.М. Взаимодействие фенотиазина с эпихлоргидрином в присутствии щелочей. // Современные научные проблемы и перспективы. Баку. 2000. С.148.
12. Гусейнова А.Т. Аллахвердиев М.А., Магеррамов А.М. Исследование реакции фенотиазина с эпихлоргидрином в присутствии различных катализаторов. // Тезисы докладов III Бакинской Международной Мамедалиевской Нефтехимической конференции. 3-8 октябрь. 1998. С.103.
13. Hüseynova A.T. Fenotiazin ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropanın reaksiyasının tədqiqi. // Kimya Problemləri. № 2. 2009. s.354-357.
14. Hüseynova A.T., Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə. Bəzi fenotiazin törəmələrinin sintezi. // Kimya problemləri. №4. 2009. s. 688.
15. Hüseynova A.T. 3-Xlor-1,2-epoksiopropan əsasında kükürlü birləşmələrin sintezi. // Kimya problemləri. № 2. 2011. s.185-269.
16. Hüseynova A.T. Bəzi kükürlü birləşmələrin aşqar kimi tədqiqi. // Kimya problemləri. № 4. 2010. s.622-634.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**

А.Т.Гусейнова

Синтезированы и исследованы новые тираны и тиэтан. Исследовано взаимодействие фенотиазина с 3-хлор-1,2-эпитиопропаном. Изучены антиокислительные, антимикробные, противоизносные и противозадирные свойства синтезированных соединений в качестве присадок к смазочным маслам.

Ключевые слова: тиран, тиэтан, фенотиазин, присадки, смазочные масла

**SYNTHESIS AND STUDY OF NEW HETEROCYCLIC COMPOUNDS
AS ADDITIVES TO LUBRICANT OILS**

A.T. Huseynova

New thiiranes and thiethanes have been synthesized and studied. Interaction of phenothiazin with 3-chlor-1,2-epithiopropene has been analyzed. Anti-oxidant, antimicrobial, antiwear and antiseize properties of synthesized compounds as additives to lubricant oils have been studied.

Keywords: *tiiran, thiehtan, phenothiazin, lubricant oil*

Redaksiyaya daxil olub 08.12.2011