

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

GÜLNARƏ VƏLİ QIZI BABAYEVA

**QİDANTOİN VƏ PSEVDOQİDANTOİNƏVƏZLİ
BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN
ÇEVİRİLMƏLƏRİ**

İxtisas: 2306.01 – Üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2015

Dissertasiya İş AMEA-nın akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Elmi rəhbərlər: – akademik **A.M. Məhərrəmov**
– k.e.d., prof. **M.Ə.Allahverdiyev**

Rəsmi opponentlər: – k.e.d., prof. **M.A. Rüstəmov**
Azərbaycan Texniki Universiteti
– k.e.n., dos. **A.İ.İsmiyev**
– *Bakı Dövlət Universiteti*

Aparıcı təşkilat: AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun
“Heterotsiklik birləşmələr” laboratoriyası”

Dissertasiyanın müdafiəsi “30” dekabr 2015-ci ildə saat 11:⁰⁰-da Bakı Dövlət Universiteti nəzdində D 02.011- Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1148. Bakı şəhəri, Z.Xəlilov küç. 23

Dissertasiya ilə BDU-nun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “30” noyabr 2015-ci ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d, professor**



F.M.Çıraqov

ГЮЛЬНАРА ВЕЛИ кызы БАБАЕВА

**СИНТЕЗ ГИДАНТОИН И ПСЕВДОГИДАНТОИН ЗАМЕ-
ЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

2306.01- Органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ – 2015

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Qidantoinlər və psevdoqidantoinlər (rodaninlər) geniş spektrdə fizioloji fəal birləşmələrdir. Öz strukturlarına görə ən mühüm antibiotiklərdən olan rodanin və onun törəmələri kimi geniş diapazonda antimikrob və farmakoloji təsir göstərilir. Onlar yüksək fizioloji xassə göstərdiklərinə görə, bir sıra müasir dərmanların tərkibinə daxildir. Tibbi klinikada şüaəleyhinə vasitə kimi istifadə olunan imifozin, diuretik qepafidin, qaraciyərin xəstəliyində gepafidin və digərlərini misal göstərmək olar. Həmçinin onlar yarım sintetik antibiotik olan penisilinin alınmasında geniş tətbiq edilir. Qidantoinlər və ya tiazolidindion-2,4-lərin bəzi törəmələri polimetin boyaların – fotosensibilizatorların sintezində geniş tətbiq olunur.

Digər tərəfdən qidantoinlər müxtəlif keçid elementləri ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin münasib liqandlar olub, alkenlərdən oksiranların alınmasında aktiv katalitik rol oynayır.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq bir sıra qidantoinlər, psevdoqidantoinlər və onların bəzi törəmələri sintez edilmiş və onların kompleksəmələgətirmə, antimikrob və antioksidantlıq xassələri tədqiq edilmişdir.

Dissertasiya işi AMEA-nın akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun “Aşqarların sintezinin nəzəri əsasları və təsir mexanizmi” laboratoriyasında aparılan elmi tədqiqat işlərinin (Dövlət Qeydiyyatı №0101 Az00115) planına müvafiq yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın məqsədi:

- Metilenaktivliyə malik psevdoqidantoinlər, qidantoinlər sintez və xarakterizə etmək;

- İzopropilat natrium iştirakı ilə metilenaktiv psevdoqidantoinlər və qidantoinlərin 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyasından epoksi birləşmələr almaq;

- Epoksi birləşmələrin tionlaşmasından epitio birləşmələr sintez etmək;

- Epoksi birləşmələrin aminlər ilə nukleofil qırılmasından 1,2-aminspirtlər almaq;

Sintez edilmiş birləşmələrin bəzi keçid elementlərinin duzları ilə kompleksəmələgətirmə xassəsini tədqiq etmək:

– Psevdoqidantoinlərin və qidantoinlərin antimikrob xassəsini tədqiq və xarakterizə etmək.

– Alınmış birləşmələrin bəzilərinin antioksidləşdirici xassəsini xarakterizə etmək.

Elmi yenilik. Tiokarbamidin aromatik aldehidlər və monoxlorsirkə turşusu ilə kondensləşməsindən psevdoqidantoin və qidantoinlər sintez edilmişdir. Aromatik aminlərin monoxlorsirkə turşusu və tiokarbamidin iştirakı ilə kondensləşməsindən tərkibində azometin saxlayan qidantoinlər alınmışdır. Karbamidin və aromatik aminlərin monoxlorsirkə turşusun üçkomponentli kondensləşməsi turşu mühitdə tədqiq edilmiş və N-ariləvəzli qidantoinlər sintez olunmuşdur. Metilenaktivliyə malik olan psevdoqidantoinlər və qidantoinlərin natrium izopropilat arasındakı reaksiyanın köməyi ilə epoksi birləşmələr sintez edilmişdir. Epoksi birləşmələrin tionlaşmasından epitio birləşmələr alınmışdır. Epoksi birləşmələrin aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyasından 1,2-aminspirtlərin alınmasına müvəffəq olunmuşdur. Psevdoqidantoinlər və qidantoinlərin keçid elementləri ilə kompleks əmələ gətirmə xassələri tədqiq edilmişdir.

Model reaksiyalarda qidantoinlərin antioksidantləşdirici xassələri öyrənilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Psevdoqidantoinlərin və qidantoinlərin bəzi törəmələrinin praktiki üsulları işlənib hazırlanmışdır. Psevdoqidantoinlər və qidantoinlər keçid elementləri ilə kompleks əmələ gətirir. Psevdoqidantoin və qidantoin törəmələri antibakterial xassə daşıyır. Model reaksiyalarda bəzi psevdoqidantoin və qidantoin törəmələrinin antioksidantlıq xassəsi araşdırılmışdır.

İşin aprobasiyası və çap edilməsi. Dissertasiya işinin nəticələri 14 əsərdə öz ifadəsini tapmışdır. Onlardan 7 məqalədir. Dissertasiyanın müəyyən hissələri ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 86-cı ildönümünə həsr olunmuş “Kimya və ekologiyaın aktual problemləri” mövzusunda Respublika elmi konfransında (Bakı, ADPU-2009), Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransında (Bakı, AMEA-2008), əməkdar elm xadimi, professor M.Q.Əhmədlinin 100 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransında (Bakı, BDU-2006), Gənc kimyaçıların II Respublika konfransında (Bakı, BDU-2006), Permde keçirilən “Texniki kimya–nəzəriyyədən praktikaya” dair Beynəlxalq konfrans (Perm-2008), Professor A.Ə.Verizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada”

Babayeva Gulnara Veli

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF SUBSTITUTED HYDANTOINS AND PSEVDO HYDANTOINS

SUMMARY

Carried out the purposeful synthesis of hydantoin and their derivatives.

Hydantoin obtained three-component condensation of aromatic aldehydes with thiourea monochloroacetic acid.

Azomethine-containing hydantoin synthesized in the presence of aromatic amines and monochloroacetic acid thiourea.

A three-component condensation of urea investigated mono chloroacetic acid, and the aromatic amines in an acidic medium and received N-substituted hydantoin.

Reaction of the active methylene hydantoin and 1,2-epoxy-3-chloropropane in the presence of sodium isopropylate psevdogidantoin the synthesis of epoxides.

The compound was synthesized epitope thionation epoxy.

1,2-amino alcohols prepared by the reaction of nucleophilic addition of amines and epoxides.

The properties of complexation of hydantoin and psevdogidantoin.

Hydantoin and psevdogidantoin have antibacterial and antifungal activity in lubricants.

It was found that the synthesized compounds are antioxidants of combined action. Terminated chain oxidation reaction of peroxide radicals, oxidized cumyl hydroperoxide, product image, catalytically destroy hydroperoxides on the molecular products.

Гюльнара Вели кызы Бабаева

РЕЗЮМЕ

СИНТЕЗ ГИДАНТОИН И ПСЕВДОГИДАНТОИН ЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Осуществлен целенаправленный синтез гидантоинов и их производных.

Гидантоины получены трехкомпонентной конденсацией ароматических альдегидов тиокарбамида с монохлоруксусной кислотой.

Синтезированы азометинсодержащие гидантоины в присутствии ароматических аминов монохлоруксусной кислоты и тиокарбамида.

Исследована трехкомпонентная конденсация карбамидов монохлоруксусной кислоты и ароматических аминов в кислой среде и получены N-замещенные гидантоины.

Реакцией метиленактивного гидантоина и 1,2-эпокси-3-хлорпропана в присутствии изопропилата натрия псевдогидантоинов осуществлен синтез эпоксисоединений.

Эпитиосоединения синтезированы тионированием эпоксисоединений.

1,2-аминоспирты получены реакцией нуклеофильного присоединения аминов и эпоксисоединений.

Исследованы свойства комплексообразования гидантоинов и псевдогидантоинов.

Гидантоины и псевдогидантоины обладают антибактериальной и анти-грибковой активностью в смазочных материалах.

Установлено что, синтезированные соединения являются антиоксидантами комбинированного действия. Обрывают цепи окисления по реакции пероксидными радикалами, окисляясь гидропероксидом кумила, образуют продукты, каталитически разрушающие гидропероксиды на молекулярные продукты.

Respublika konfransında (Bakı, ADPU-2009), ADPU-nun tələbə elmi cəmiyyətinin 70-ci elmi konfransında (Bakı, ADPU-2010), ADPU-nun pofessor-müəllim heyətinin elmi konfransında (Bakı, ADPU-2012) dərc edilmişdir.

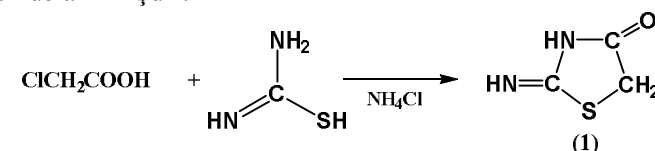
İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, ədəbiyyat icmalı (fəsil I), ilkin və son məhsulların sintezinə dair nəticələrin müzakirəsindən (fəsil II), ilkin və son məhsulların sintez üsullarından (fəsil III), nəticələrdən və - ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın materialları 117 səhifə kompüter mətnindən ibarətdir.

İşin əsas məzmunu

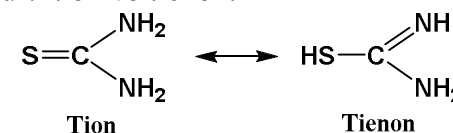
Psevdoqidantoinlərin və qidantoinlərin sintezi

Məlumdur ki, qidantoinlər, psevdoqidantoinlər və ya başqa sözlə, tiazolidindion-2,4-lər arasında ən yüksək fizioloji fəallığa malik rodaninlər aşkar olunmuşdur. Onlar quruluşlarına görə ən vacib rodanın antibiotiklərinə çox yaxın olub geniş spektrdə antimikrob və farmakoloji təsir göstərilirlər. Qidantoinlərin bəzi törəmələri polimetin boyaların – fotosensibilizatorların sintezi və tətbiqində geniş istifadə olunur. Deyilənlərlə yanaşı, qidantoinlər və psevdoqidantoinlər keçid elementlər ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin münasib liqandları olub, alkenlərin oksiranlara oksidləşməsində katalitik təsir göstərilirlər.

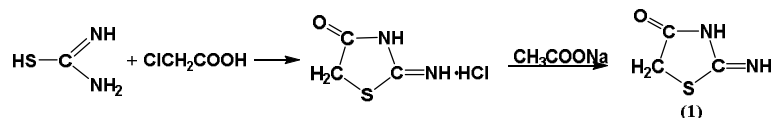
İlkin məhsul olan psevdoqidantoin (1) monoxlorsirkə turşusunun tiokarbamid ilə qarşılıqlı təsirindən izobutanolun qaynar məhlulunda bir saat müddətində alınmışdır:



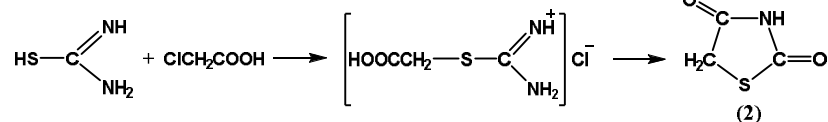
Tiokarbamid molekulu reaksiya mühitindən asılı olaraq iki izomer formada olur: tion və tienon.



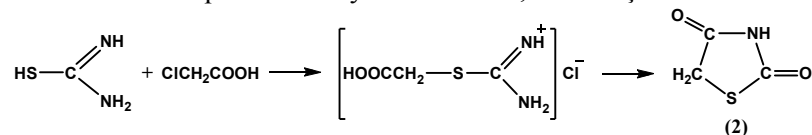
Tiokarbamidin monoxlorsirkə turşusu ilə reaksiyasını neytral mühitdə apardıqda psevdoqidantoinin hidroxlorid duzu alınır. Ona natrium-asetat ilə təsir etdikdə 2-iminotiazolin-4-on alınır:



2-İminotiazolidin-4-on turşusunun sulu məhlulunun təsirindən tiazolidin-2,4-diona və ya başqa sözlə qidantoinə çevrilir:

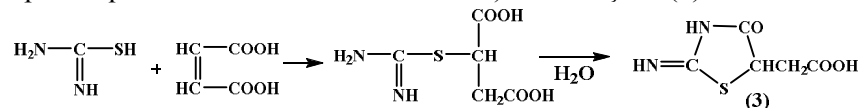


Monoxlorsirkə turşusu da tiokarbamid (2) ilə reaksiyaya daxil olduqda nukleofil mərkəz hücumə məruz qalır və asanlıqla tiuronium duzu alınır və sonrakı mərhələdə qidantoin və ya tiazolidin-2,4-diona çevrilir:

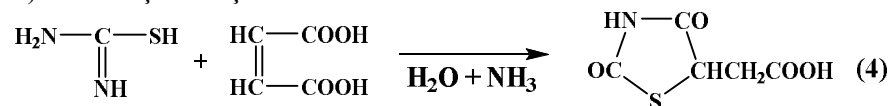


Onu qeyd etmək lazımdır ki, tiokarbamid ilə monoxlorsirkə turşusu arasındakı reaksiyanı turş mühitdə apardıqda qidantoin alınır.

Tiokarbamidin malein turşusu ilə reaksiyasını fosfat turşusunun 50%-li sudakı məhlulunda 50°C temperaturunda iyirmi dörd saat müddətində aparıldıqda 2-imino-4-okstiazolidin-5-il) sirkə turşusu (3) alınır:



Malein turşusunun fosfat turşusu ilə qarşılıqlı reaksiyası 195°C-də iyirmi dəqiqə müddətində apardıqda 63% çıxımla (2,4-dioksotiazolidin-5-il) sirkə turşusuna çevrilir:



Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu İQ və ^1H , ^{13}C spektroskopiyası ilə tədqiq edilmişdir.

Qidantoin törəmələrinin sintezi

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, monoəvəzli qidantoin törəmələrinin sintezi aromatik aminlərin xlorasetiluretanla və amin turşuların karbamid ilə qarşılıqlı reaksiyasına və yaxud aminturşuların qliksiol ilə reaksiyasına

NƏTİCƏLƏR

1. Qidantoinlərin, psevdoqidantoinlərin və onların törəmələrinin məqsədyönlü sintezi həyata keçirilmişdir.
2. Tiokarbamidin aromatik aldehidlər və monoxlorsirkə turşusunun üçkomponentli kondensləşməsindən psevdoqidantoinlər və qidantoinlər alınmışdır.
3. Aromatik aminlərin monoxlorsirkə turşusu və tiokarbamidin iştirakı ilə tərkibində azometin saxlayan qidantoinlər sintez olunmuşdur.
4. Monoxlorsirkə turşusunun karbamidin və aromatik aminlərin üçkomponentli kondensləşməsi turş mühitdə tədqiq edilmiş və N-ariləvəzli qidantoinlər alınmışdır.
5. Metilenaktivliyə malik olan qidantoin və psevdoqidantoinlərin natriumizopropilat iştirakında 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyasından epoksi birləşmələrin sintezinə nail olunmuşdur.
6. Epoksi birləşmələrin tionlaşmasından epitio birləşmələr sintez edilmişdir.
7. Aminlər ilə epoksi birləşmələrin nukleofil birləşməsi reaksiyasından 1,2-aminspirtlər alınmışdır.
8. Qidantoin və psevdoqidantoinlərin kompleksmələgətirmə xassəsi tədqiq edilmişdir.
9. Qidantoinlər və psevdoqidantoinlərin antibakterial xassələri tədqiq edilmişdir.
10. Sintez edilmiş qidantoinlər və psevdoqidantoinlərin kombinə təsirinə malik antioksidant xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, onlar peroksid radikallar ilə reaksiyaya girərək oksidləşmə zəncirini qırır və həmçinin kumilhidroperoksidini parçalayaraq molekulyar məhsullara çevrilir.

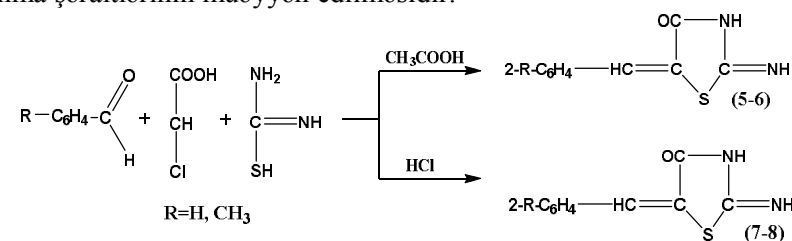
sintezi, “Gənc kimyaçı” II Respublika konfransının materiallarının tezisi, Bakı, BDU 2006, səh.115.

9. A.M.Məhərrəmov, R.Ə.Əliyeva, S.R.Hacıyeva, G.V.Babayeva, H.İ.Rəfiyeva, F.M.Çıraqov, A.Z.Xəlilova, N.Qriqoryeva, M.Ə.Allahverdiyev. Tiazolidin -2,4-dionun törəmələri və onların komplekslərinin sintezi, Əməkdar elm xadimi prof. M.Q.Əhmədlinin 100 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının tezislərinin materialları, Bakı BDU 2006, səh. 10-12.
10. A.M.Məhərrəmov, G.V.Babayeva, V.S.Həsənov, M.Ə.Allahverdiyev, Qidantionlər və onların ksiranlı tiirənlı törəmələri, Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransının məruzələrinin tezisləri AMEA Bakı 2008, səh.267-268.
11. G.V.Babayeva, V.S.Həsənov, A.Z.Xəlilova, V.A.Abbasov, M.Ə.Allahverdiyeva, N.Q.Şixəliyev, Tiozolidin -2,40dionların sintezi və onların çevrilməsi, Professor A.Ə.Verdzadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” respublika konfransının materialları, Bakı 2009 ATU, səh.96-97.
12. Ş.M.Ağayev, G.V.Babayeva, Tiqidantionun bəzi çevrilmələrinin sintezi və xassələri, ADPU-nun tələbə elmi cəmiyyətinin 70-ci elmi konfransının materialları, Bakı ADPU 2010, səh.92-93
13. G.V.Babayeva, V.S.Həsənov, V.A.Abbasova, F.M.Muradova, M.Ə.Allahverdiyev, 2-Tiontiazalidion və onun törəmələrinin sintezi, Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 86-cı ildönümünə həsr olunmuş “Kimya və ekologiyaın aktual problemləri” mövzusunda respublika elmi konfransının materialları .Bakı ADPU 2009, səh.41-42.
14. G.V.Babayeva, 2-Ariliminoəvəzli 1,3-tiazolidin-4-onların çevrilmələri, ADPU-nun professor-müəllim heyətinin elmi konfransının materialları Bakı ADPU 2012, səh 140-141.

əsaslanır. Lakin qeyd edilən reaksiyalar əksərən çox mərhələli, çox zəhmət tələb edən və sonda alınan məhsullar aşağı çıxımla alınır.

Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, monoəvəzli qidantoinlərin sadə və təcrübə nöqtəyi nəzərdən asan alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

Bu məqsədlə 5-benzilidenpsevdoqidantoinlərin (5-6) və həmçinin onların hidroliz məhsulları olan 5-benzilidenqidantoinlərin (7-8) optimal alınma şəraitlərinin müəyyən edilməsidir.



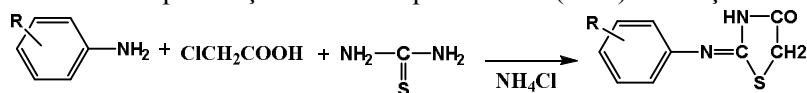
5-Benzilidenpsevdoqidantoinlərin (5-6) alınması üçün monoxlorsirkə turşusunun benzaldehydlə və müxtəlif miqdarda tiokarbamidlə kondensləşmə reaksiyası müxtəlif vaxt ərzində tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, 5-benzilidenpsevdoqidantoinlərin (5-6) çıxımı reaksiya mühitinə daxil edilən tiokarbamidin miqdarı ilə düz mütənasibdir. Əvvəlcə alınan məhsulun miqdarı artır, sonra isə zaman keçdikcə azalmağa doğru gedir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, psevdoqidantoinlərin (5,6) alınması üçün bir mol deyil, iki mol tiokarbamidə istifadə olunmalıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, tiokarbamidi sirkə turşusu mühitində monoxlorsirkə turşusu ilə qaynatdıqda reaksiya prosesində hidrogen sulfid ayrılır.

Reaksiya zamanı tioqlikol turşusunun alınması da araşdırılmışdır. Müəyyənləşdirilmişdir ki, filtratda çox az miqdarda tioqlikol turşusu da olur.

Üçkomponentli kondensləşmə reaksiyasında sirkə turşusu əvəzinə xlorid turşusu istifadə etdikdə 5-benzilidenpsevdoqidantoin (5) əvəzinə 5-benzilidenqidantoin (7) alınır. Burada üçkomponentli kondensləşmədən əlavə hidroliz reaksiyası baş verir və NH qrupu CO qrupuna keçir. Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, 5-benzilidenqidantoinlərin (7-8) alınmasında bir monoxlorsirkə turşusuna iki molekul tiokarbamid lazımdır. Reaksiyanı aparmaq üçün ən azı dörd saat lazım gəlir. Artıq miqdarda xlorid turşusunun götürülməsi 5-benzilidenəvəzli qidantoinlərin çıxımını azaldır. Bu çox ehtimal ki, artıq miqdarda bir molekul

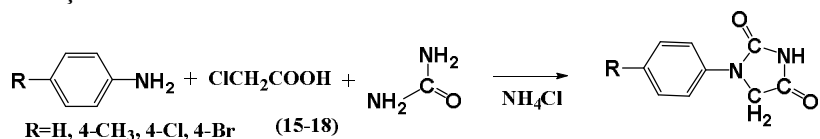
monoxlorsirkə turşusuna dörd molekul xlorid turşusunun olması ilə əlaqədardır.

Müxtəlif aromatik aminlərin monoxlorsirkə turşusu və tiokarbamidlə üçkomponentli kondensləşməsi 120-130°C temperaturda yağ hamamında aparılmış 2-ariliminoqidantoinlər (9-14) alınmışdır.



R=H, 4-CH₃, 4-Cl, 4-Br, 2-OH, 4-NO₂ (9-14)

Anilinin və onun bəzi törəmələrinin monoxlorsirkə turşusu və karbamid ilə üçkomponentli kondensləşməsini 120-130°C-də, otuz dəqiqə müddətində yağ hamamında apardıqda N-ariləvəzli qidantoinlərin alınmasına nail olunmuşdur:



R=H, 4-CH₃, 4-Cl, 4-Br (15-18)

Sintez olunmuş psevdoqidantoinlərin (5-6) və qidantoinlərin quruluşu İQ və ¹H, ¹³C NMR spektroskopiyası ilə təsdiq olunmuşdur. Molekulunda CO-NH-CO fraqmenti daşıyan qidantoinlərdə (15-18) 3136 və 3045 sm⁻¹ dalğa uzunluğunda olan udulma zolağı NH rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. 1655 sm⁻¹ udulma zolağı ariləvəzli qidantoinlərə (9-14) təvafüq edir. C=N rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir. Molekulunda imin qrupu olan psevdoqidantoinlərdə (5-6) deformasiya rəqsləri 1520 sm⁻¹ udulma zolağına uyğun gəlir.

Sintez olunmuş birləşmələrin (5-8) İQ spektrlərində ehtimal etmək olar ki, molekulda olan ekzotsiklik əvəzedicilərin və onların tautomer vəziyyətə təsirini görmək olar. (5-6) birləşmələrində iki qat əlaqəyə uyğun zolaq 1680 və 1645 sm⁻¹ udulma sahəsinə, 1675-1638 sm⁻¹ tezliyinə gələnələr isə C=O və C=N rabitələrin valent rəqsləri xarakterizə edir.

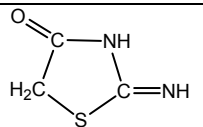
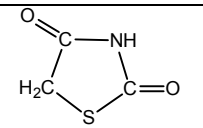
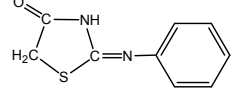
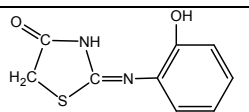
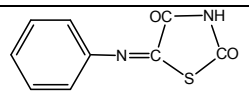
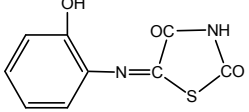
Azometin ilə qoşulmuş qidantoinlərin (9-14) ¹H NMR spektrində ən qüvvətli sahədə 4.4-4.5 m.h metilen qrupunda olan iki protonun siqnalı sinqlet şəklində aşkar olunur. Aromatik halqada olan protonların siqnalı multiplet şəklində 7.1-7.7 m.h. sahəsində aydınlaşır. NH qrupunda yerləşən yeganə protonun siqnalı ən zəif sahədə 11.1-11.3 m.h. yayılmış şəkildə müşahidə olunur.

Qidantoinlərin və psevdoqidantoinlərin epoksi birləşmələrinin sintezi

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. А.М.Магеррамов, С.Р.Гаджиева, Г.В.Бабаева, Г.Л.Рафиева, Ф.М.Чырагов, М.А.Аллахвердиев, Спектрофотметрические исследования комплексообразования меди (III) с азопроизводной хромотронной кислоты в присутствии тиазолидин -2,4- диона (2' –бензилиден) тиазолидин -2,4- дион и 5-аллил тиазолидин -2,4-диона, *Kimya problemləri jurnalı*, Bakı "Turan" 2006, səh. 763-765.
2. Г.Н.Бабаева, Ф.М.Чырагов, В.С.Гасанов, А.З.Халилов, М.А.Аллахвердиев. Определение констант диссоциации (2,4-диоекеотизалидин -5-ил) уксусной кислоты и констант устойчивости его комплексов с некоторыми металлами, *Kimya problemləri jurnalı*, Bakı "Turan" 2007 №3, səh. 564-566.
3. Г.Л.Рафиева, А.М.Магеррамов, С.Р.Гаджиева, Ф.М.Чырагов, Г.В.Бабаева, М.А.Аллахвердиев. Тиранилзамещенных гидантионы и псевдотиогидантионы. Техническая химия от теории к практике. Международная конференция. Г.Пермь, 2008 səh.325-330.
4. А.М.Магеррамов, Г.В.Бабаева, В.С.Гасанов, Ф.М.Чырагов, Н.Д.Садыхова, М.А.Аллахвердиев. Определение констант диссоциации (2-имино-4-оксотнотозолидин-5-ил)уксусной кислоты и констант устойчивости его комплексов с некоторыми металлами, *Известия Национальной Академии.Тбилиси* 2008 №2, səh.175-178.
5. А.М.Мəһəռəmov, G.V.Babayeva, V.S.Нəсənov, М.Ə.Аллахвердиев, Тiozolidin -2,4-dionun şiff əsaslı төрəмələri ilə metalların ekstraksiyası, *Elmi əsərlər (fundamental elmlər) Bakı ARTN* 2008, səh.119-121.
6. Г.В.Бабаева, В.Г.Гасанов, К.Б.Курбанов, И.Д.Касымов, М.А.Аллахвердиев, Синтез и некоторые превращения, *Elmi əsərlər "Fundamental Elmlər" cild VII Bakı ATU*, səh.147-152
7. Бабаева Г.В., Шыхалиев Н.Г., Гасанов В.С., Курбанов К.Б., Аллахвердиев М.А., Синтез некоторых окс-и-тиазолидин-1,3- дионоу и их оксиранил –и тиранилпроизводных, *Журнал органической химии* 2011, том 47, № 6, səh.941-944.
8. А.М.Мəһəռəmov, G.V.Babayeva, S.Muxtarova, L.C.Aslanova, М.Ə.Аллахвердиев, Оксиранил, тиранилəвəзли qidantion və psevdoqidantionların

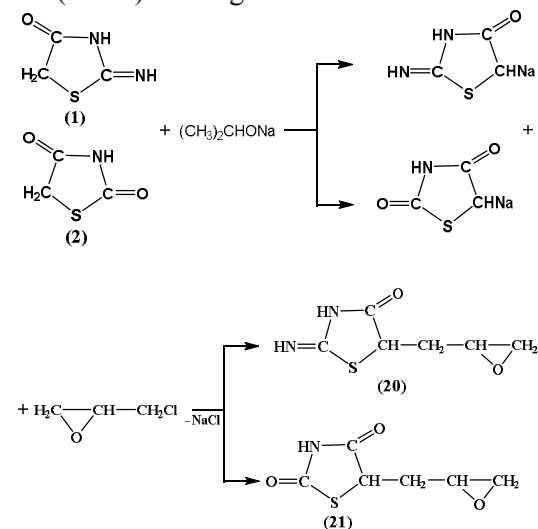
Cədvəl 4

Birləşmənin №-si	Formullar	T = 60°C		T = 110°C		τ
		f	$K_7 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s an	K l/mol·s an	v	
1		1,9	2,7	25	83000	145
2		1,2	1,9	17	35000	120
5		1,8	2,4	19	46000	170
9		2,5	3,6	32	90000	195
7		1,3	2,1	18	40000	127
8		2,8	4,2	24	84000	190

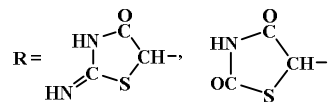
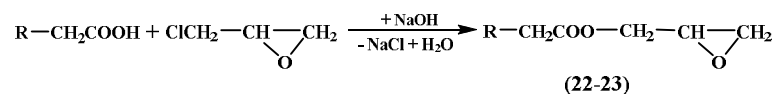
Ədəbiyyat məlumatlarından məlumdur ki, qidantoin və psevdoqidantoin molekulunda yerləşən metilen qrupu α -vəziyyətdə yerləşən karbonil qrupuna görə mütəhərrik olur və nəticədə müxtəlif nukleofil reagentlərin təsirindən hidrogen əvəz olunur. Qidantoin və psevdoqidantoin molekulunda yerləşən endotsiklik azot atomunun hesabına metilen qrupunun hidrogenləri yüksək aktivliyə malikdir.

Yuxarıda qeyd edilənləri nəzərə alaraq müxtəlif psevdoqidantoin (1,3), qidantoin (2,4) və onların ariləvəzli törəmələrinin (15-18) natrium izopropilat ilə qarşılıqlı təsirindən müvafiq natrium törəmələri alınmışdır. Bunlar isə allil və 1,2-epoksipropil törəmələrinin (19, 20-28) alınması üçün sinton rolunu oynamışdır.

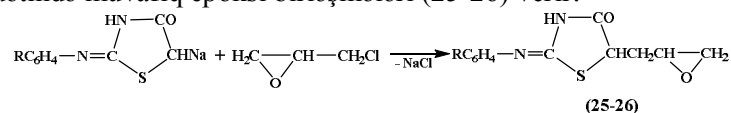
Psevdoqidantoin natrium və qidantoin natrium 1,2-epoksi-3-xlorpropanla, 50-60°C-də iki saat müddətində reaksiyaya girərək müvafiq epoksi birləşmələri (20-21) əmələ gətirir:



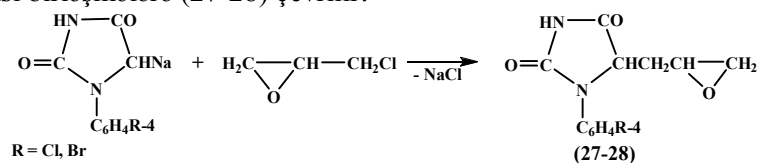
Sirkə turşusunun törəmələri (3-4) susuz benzol mühitində natrium hidroksid iştirakında 100°C-də üç saat müddətində 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyaya girərək qlisid efirləri (22-23) əmələ gətirir:



Tərkibində azometin saxlayan qidantoinlərin (9-10) natrium törəmələri 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyası 50-60°C-də iki saat müddətində müvafiq epoksi birləşmələri (25-26) verir:



Ariləvəzli qidantoinlərin (17-18) natrium törəmələri də 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə (9-10) birləşmələri kimi reaksiyaya daxil olaraq, müvafiq epoksi birləşmələrə (27-28) çevrilir:

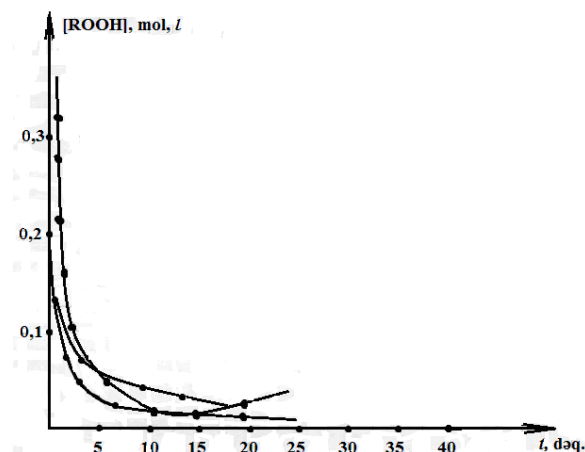


Qidantoin və psevdoqidantoinlərin epitio birləşmələrinin sintezi

İki valentli kükürd üzvi birləşmələr arasında öz səciyyəvi xüsusiyyətlərinə görə epitio və ya tiiran birləşmələri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Epitio birləşmələri həm nukleofil, həm də elektrofil reagentlər ilə qarşılıqlı təsirdə olub, bir sıra faydalı xassə göstərən birləşmələrin alınmasında tətbiq olunur.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, psevdoqidantoin və qidantoinlər əsasında sintez olunmuş epoksi birləşmələr ilə tiokarbamidin qarşılıqlı təsirindən müvafiq epitio birləşmələri sintez edilmişdir:

məhsullarının hesabına kumolhidroperoksidin parçalanması baş verir (şəkil 4).



Şəkil 4.

Cədvəl 4-də psevdoqidantoin, qidantoin və onların törəmələrinin təsirlə kumolhidroperoksidin katalitik parçalanma reaksiyasının kinetik parametrlərinin qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi bütün tədqiq olunan birləşmələr kumolhidroperoksidi parçalayır.

8 və 9 birləşməsi tədqiq olunan birləşmələr arasında kumolhidroperoksidi parçalayan ən yüksək fəallığa ($v=84000$) malik birləşmələrdir. v kəmiyyəti tədqiq edilən birləşmələrin çevrilmə məhsullarının bir molekulunun 35000-dən 90000-ə qədər kumolhidroperoksid məhsulunun parçalanmasını xarakterizə edir.

Kumolhidroperoksidin sintez edilmiş birləşmələrin təsiri ilə parçalanma sürəti sabitinin qiyməti (K) 17-32 mol/l·san həddində dəyişir. Tədqiq olunan birləşmələr arasında (9) birləşməsinin parçalanma sürətinin sabitinin qiyməti 32 l/mol·san-yə çatır.

Sintez edilmiş bəzi birləşmələrin kumolhidroperoksid radikalları, kumolperoksidin parçalanması reaksiyasının kinetik parametrləri

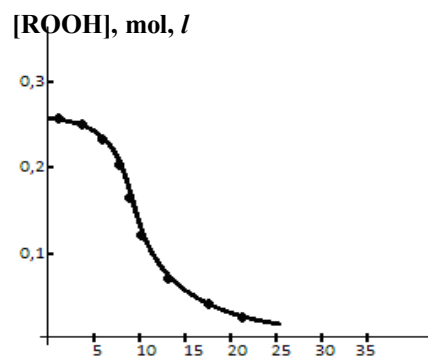
Şəkil 2-də sintez olunmuş birləşmələrin təsirlə kumol avtooksidləşməsinin kinetik ayrılırları verilmişdir. Kinetik ayrılardan göründüyü kimi tərkibində hidroksil qrupu olan törəmələr (8, 9) ən böyük induksiya dövrünə malikdir. Onların arasında ən böyük induksiya dövrünə (8) birləşməsi (190 dəq.) aiddir.

Tədqiq edilən birləşmələrin antioksidləşdirici xassələrini xarakterizə edən kinetik parametrlər cədvəl 2.17-də verilmişdir.

Cədvəl 2 -dən göründüyü kimi ən yüksək inhibitorlaşmanın stexiometrik əmsalı (f) (8, 9) birləşmələri malik olur. Onların f-in qiyməti 2,5-2,8-ə çatır. Analoji olaraq inhibitorlaşmanın sürət sabitinin qiyməti (K_7) 3,6-4,2 l/mol·san həddində dəyişir.

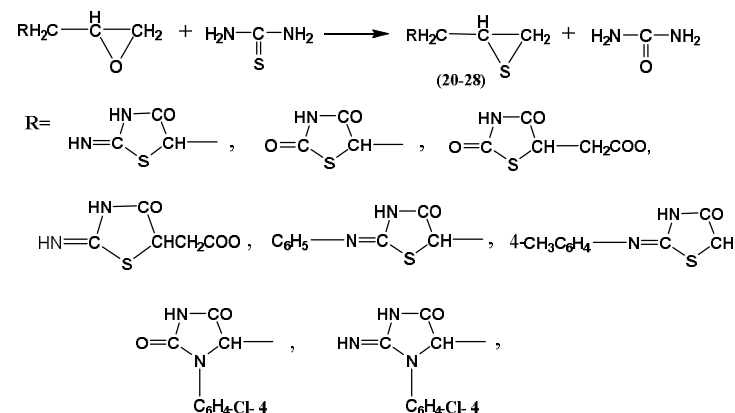
Sintez edilmiş psevdoqidantoin, qidantoin və onların törəmələrinin (1, 2, 7, 5, 8, 9) kumolhidroperoksid ilə reaksiyası müxtəlif nisbətlərdə 110°C-də azot mühitində xlorbenzol məhlulunda aparılmışdır.

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan birləşmələr kumolhidroperoksidi katalitik olaraq parçalayır. Sintez edilmiş birləşmələrin təsiri ilə parçalanmasının kinetik ayrısı S-şəklində olub, avtokatalitik proseslərinə xarakterikdir. Yeri gəlmişkən onu qeyd etmək lazımdır ki, digər sinif oksidantlar xüsusi ilə, amintiollar, fenolsulfidlər də kumolhidroperoksidi parçalayanda, onların kinetik ayrısı S-şəklində olur.



Şəkil 3. Psevdoqidantoinun (1) təsiri ilə kumolhidroperoksidin parçalanmasının kinetik ayrısı. (110°C) · $[I_0H_1] = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l

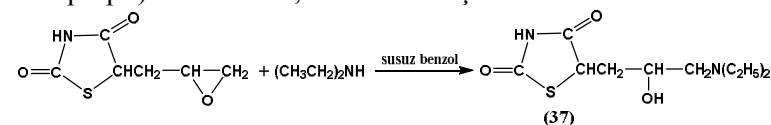
Şəkil 3-dən göründüyü kimi əvvəlcə bir müddət (10 dəq.) azca $d\alpha$, $d\beta$ olsa kumolhidroperoksid sərf edilir və bir qədər induksiya dövrü alınır (1). Sonra isə kumolhidroperoksidin parçalanma sürəti qatılığın azalmasına müvafiq olaraq azalmağa başlayır. Bu hadisə onu bir daha sübut edir ki, tədqiq edilən birləşmələrin (1, 9, 8) iştirakı ilə, həmçinin, onların reaksiya



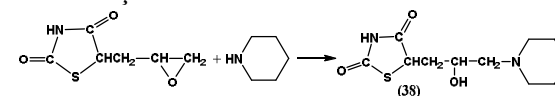
Sintez olunmuş birləşmələrin quruluşu İQ və ^1H , ^{13}C NMR spektroskopiyası ilə təsdiq olunmuşdur.

Qidantoinəvəzli aminspirtlərin sintezi

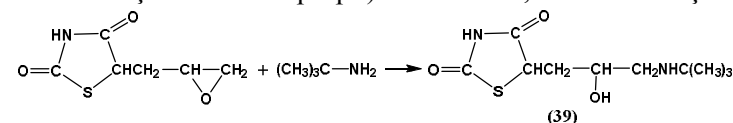
(3,5-dioksotiozolidin-2)-2',3'-epoksipropenin susuz benzol mühitində 40°C temperaturda 8 saat müddətində dietilaminlə reaksiyasından aşağıdakı sxem üzrə 55% çıxımla 2-(2'-hidroksi-3'-dietiaminopropil)-tiozolidin-3,5-dion alınmışdır.



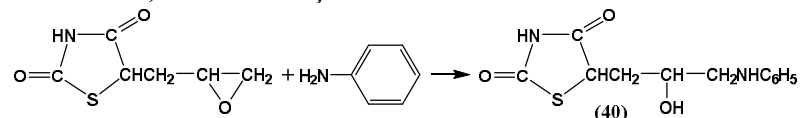
(3,5-dioksotiozolidin-2)-2',3'-epoksipropenin susuz benzol mühitində 70°C temperaturda 8 saat müddətində piperidin ilə reaksiyasından aşağıdakı sxem üzrə 2-(2'-hidroksi-3'-piperidinopropan)-tiozolidin-3,5-dion alınmışdır.



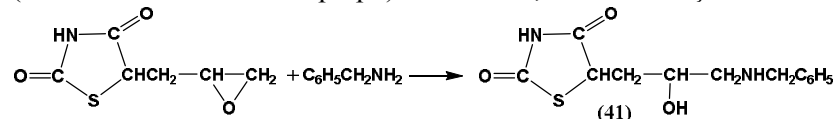
2-(2',3'-epoksipropen)-tiozolidin-3,5-dionun susuz benzol mühitində 40°C temperaturda 8 saat müddətində üçlübutilaminlə reaksiyasından 2-(2'-hidroksi-3'-üçlübutilaminopropil)-tiozolidin-3,5-dion alınmışdır.



2-(2',3'-epoksiopropan)-tiozolidin-3,5-dionun susuz benzol mühitində 90-95°C temperaturda 10 saat müddətində anilinın toluoldakı məhlulu ilə reaksiyasından aşağıdakı sxem üzrə 75% çıxımla 2-(2'-hidroksi-3'-anilin)-tiozolidin-3,5-dion alınmışdır.

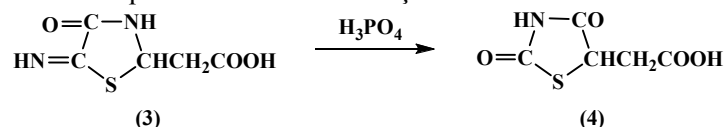


2-(2',3'-epoksiopropan)-tiozolidin-3,5-dionun 100°C temperaturda 8 saat müddətində benzilaminlə reaksiyasından aşağıdakı sxem üzrə 71% çıxımla 2-(2'-hidroksi-3'-benzilaminopropil)-tiozolidin-3,5-dion alınmışdır.

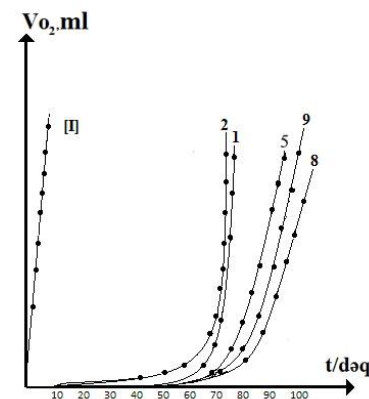


(2,4-Dioksotiazolidin-5-il) sirkə turşusunun dissosiasiya sabitinin və onun bəzi metallarla kompleksinin davamlılığının təyini

(2,4-Dioksotiazolidin-5-il) sirkə turşusu (2-imino)-4-okсотiazolidin-5-il) sirkə turşusunun fosfat turşusunun 195°C-də 2 saat müddətində qızdırılmasından alınmışdır:

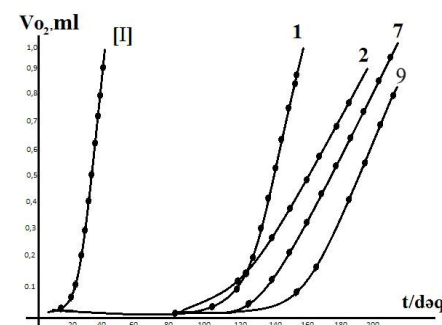


(2,4-Dioksotiazolidin-5-il) sirkə turşusunun bəzi metallarla əmələ gətirdiyi komplekslərinin davamlılığı potensiomətrik və konduktometrik titrləmə yolu ilə tədqiq edilmişdir. İlk məhsul kimi metalların FeCl₃·6H₂O, CuSO₄·5H₂O, NiSO₄·7H₂O, CoSO₄·7H₂O, Cd(NO₂)₂·4H₂O, MnCl₂·4H₂O, MgSO₄·7H₂O, Ca(NO₂)₂ duzlarının məhlullarından istifadə edilmişdir. Həmin duzlarının su-etanol mühitində 3:7 nisbətində pH-metrik titrləmə yolu ilə titrlənən turşunun metal duzlarının 1:2 nisbətində Beytsə [3] görə düzəliş edilmişdir. Titrləmə 25°C-də aparılmışdır. Titrləmə həcmi 50sm³ olan titrlənən maddənin miqdarı 2·10⁻³ M və duz məhlulunun miqdarı 1·10⁻³ M olan məhlul ilə aparılmışdır. Məhlulun ion qüvvəsinin gücü (μ=0,1) KCl məhlulunun daxil edilməsi ilə sabit saxlanılmışdır. Titrant kimi qatılığı 4·10⁻² M olan natrium-karbonatdan azad edilmiş kalium hidroksiddən istifadə edilmişdir. Məhlul həmişə azot qazı buraxılan maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Mühitin pH-ı isə H-130 ionomer şüşə və xlorid gümüş proton elektrolidləri ilə ölçülmüşdür.



Şəkil 1. Birləşmələrin (1,2,5,8,9) təsiri ilə kumolun inisiatorlaşmış oksidləşməsinin kinetik ayrıləri (60°C). [AİBH]= 2·10⁻² mol/l [I_nH_{1,2,8,9,13}]= 5·10⁻⁵ mol/l. I-inhibitorsuz.

Şəkil 1 -də psevdoqidantoin və qidantoin törəmələrinin iştirakı ilə kumolun inisiatorla oksidləşməsinin kinetik ayrıləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi tədqiq olunan birləşmələr kumolhidroperoksidi ilə reaksiyaya girərək oksidləşmə prosesini ləngidir. Tədqiq edilən birləşmələr əlavə edilmədikdə kumolun oksidləşməsi sabit sürətlə gedir və induksiya dövrü müşahidə olunmur. Lakin psevdoqidantoin və qidantoin törəmələrini 5·10⁻⁴ mol/l qatılığında reaksiya mühitinə daxil etdikdə oksigenin udulma sürəti azalır.



Şəkil 2. Birləşmələrin (1,2,7,9) təsiri ilə kumolun avtooksidləşməsinin kinetik ayrıləri (110°C). [I_nH_{3,1}]= 5·10⁻⁶ mol/l. [I_nH_{1,2,7}]= 5·10⁻⁵ mol/l. I-inhibitorsuz.

birləşmələrin kumolhidroperoksid ilə qarşılıqlı reaksiyası termostatda yerləşdirilmiş şüşə reaktorda xlorbenzol məhlulunda aparılır. Reaksiya mühitinə havanın daxil olmasının qarşısını almaq üçün mühitə vaxtaşırı arqon qazı buraxılır. Reaktordan dövrü olaraq nümunə götürülür və alınan kumolhidroperoksidin miqdarı yodometrik üsulla təyin edilir. Sərf olunan kumolhidroperoksiddə əsasən hidroperoksidlərin tədqiq olunan maddələr ilə qarşılıqlı reaksiyasının sürəti öyrənilir:

$$v = \frac{[\text{ROOH}]_0 - [\text{ROOH}]_\infty}{[\text{tədqiq olunan birləşmənin qatılığı}]}$$

İnduksiya dövrünün kəmiyyətinə görə stexiometriya əmsalı (f) hesablanır:

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

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

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

A formulasından K_7 tapılır:

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

$K_2 = 1,51$ l/mol·san, $[194]$ $[RH] = 6,9$ mol/l

Bəzi metal duzlarının R ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlıq sabiti

Cədvəl 1.

Me	Fe(III)	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn
lgK ₁	9,49±0,02	9,33±0,01	9,11±0,03	8,80±0,04	8,75±0,01	8,69±0,03	8,51±0,02
lgK ₂	17,56±0,03	17,08±0,02	16,68±0,04	16,10±0,05	16,01±0,004	15,89±0,002	15,65±0,03

$R = (2,4\text{-Dioksotiazolidin-5-il})$ sirkə turşusu

Tədqiq olunan duzların əmələ gəlməsinin funksiyasının hesablanmasından görünür ki, $0 \leq n \leq 2$ arasında dəyişir.

Alınmış kompleks birləşmələr həmçinin konduktometrik üsul ilə tədqiq edilmişdir. Qeyd edilən duzların sudakı məhlulu ($1 \cdot 10^{-3}$) R reagentin $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l məhlulu ilə $T=298$ K-də su-etanol mühitində titrlənir. Alınmış nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Aparılan tədqiqatlardan (bax cədvəl) potensiomətrik titrləmənin nəticəsindən məlum olur ki, metalların kompleksəmələ gətirməsinin davamlılığını aşağıdakı kimi dəyişir:

$\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd}$

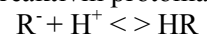
Metalların komplekslərin davamlıq sabitini müqayisə etdikdə görürük ki, metalların ion radiusu artdıqca və xüsusi elektrik keçiriciliyi azaldıqca onların davamlıq sabiti azalır.

Cədvəl 2

Bəzi metal duzlarının R reagenti ilə konduktometrik titrləməsindən alınan nəticələr: ($\times 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$)

V_R ml	Fe(III)	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cd(II)
0,5	6,1	5,3	4,1	3,9	3,3	2,6	3,1
1	6,4	5,7	4,4	4,3	3,7	2,9	3,3
1,5	6,7	6,1	4,8	4,7	4,0	3,2	3,6
2	6,8	6,5	5,1	4,9	4,3	3,3	3,9
2,5	6,9	6,7	5,3	5,1	4,6	3,5	4,0
3	7,0	6,8	5,6	5,2	4,7	3,6	4,1
3,5	7,5	7,2	5,9	5,6	5,1	3,7	4,6
4	8,0	7,7	6,2	6,0	5,4	4,0	5,0
4,5	8,4	8,2	6,5	6,4	5,7	4,9	5,4
5	8,6	8,30	6,8	6,5	6,1	5,1	5,6
5,5	7,8	7,0	6,1	5,7	5,3	4,8	5,0
6	6,8	6,10	5,3	5,1	4,5	4,1	4,4

2-ci cədvəldən görünür ki, kompleksmələgəlmədə məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi mütəhərrik ionlardan asılıdır. Nə qədər çox hidrogen ionları ayrılırsa, alınan kompleks möhkəm olur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra xüsusi elektrik keçiricilik azalır. Bu kompleksmələ gətirici kimi istifadə olunan reaktivin protonlaşması ilə əlaqədardır:



Kompleksmələgətmə iki mərhələdə baş verir. Ona görə də konduktometrik titrləmədə iki sıçrayış müşahidə olunur. Beləliklə, Fe(III) ionunun fotometrik təyininə ondan sağda yerləşən ionların heç biri ona mane ola bilməz.

Antimikrob xassələrinin tədqiqi

Məlumdur ki, neft və ondan alınan sürtgü yağları, yanacaqlar, yağlayıcılar və digər neft mənşəli məhsullar iqlim şəraitindən asılı olmayaraq uzun müddət saxlandıqda, bir yerdən başqa yerə daşındıqda və istismar şəraitində müxtəlif mikroorqanizmlərin təsirinə məruz qalır, nəticədə biozədələnməyə uğrayır. Bu prosesdən sonra əmələ gələn turşu təbiətli məhsullar neft məhsullarının ilk fiziki-kimyəvi və istismar xassələrinə mənfi təsir edir. Hətta maşın və mexanizmlərin metal səthlərinə təsir edərək, onları vaxtından əvvəl yeyilməyə və korroziyaya uğradır. Mühərriklərdə motor yağlarına təsir edərək qətranlı maddələrin və çöküntülərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu isə porşenlərə və forsunkaların iynəsinə qurumun çökməsinə səbəb olur. Bütün qeyd edilən arzu edilməz hadisələr son nəticədə mühərrikin normal işini pozur və onun tez sıradan çıxmasını sürətləndirir.

Yuxarıda deyilənlərdən görünür ki, mikrobioloji zədələnmə xalq təsərrüfatına külli miqdarda ziyan vurur. Neft və neft məhsullarının mikrozədələnmədən mühafizəsinin iqtisadi cəhətdən ən səmərəli yolu onlara antimikrob aşqarların yaradılması və onlara əlavə edilməsidir. Neft məhsullarına antimikrob aşqar kimi tərkibində amin, dördlü ammonium, sulfid və digər qrup və elementlər daxil olan üzvi birləşmələrdən geniş istifadə edilir. Bu nöqtəyi nəzərdən yeni sinif birləşmələr olan aminospirotlar, aminotiollar, tiokarbamidlər arasında antimikrob birləşmələrin axtarılması və həmçinin, onların quruluşu ilə antimikrob aktivliyi arasında əlaqənin müəyyən edilməsinin çox mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyəti vardır.

Sintez edilmiş birləşmələrin antimikrob xassəsi M-11 yağında

saxladıqda və ya istismar etdikdə, oksidləşmə prosesindən qorumaqdır. Yanacaqları və sürtgü yağlarını oksidləşmədən qorumaq üçün antioksidləşdirici aşqarlardan istifadə edilir. Hazırda xalq təsərrüfatında antioksidləşdirici aşqar kimi alkilfenollar, aminofenollar, müxtəlif sulfidlər, ditiofosfat turşusunun metalları və s. geniş istifadə edilir.

Ədəbiyyatda kükürd üzvi birləşmələrin antioksidləşdirici xarakterizə edən çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri nəşr edilmişdir. Tədqiqat obyektini kimi sulfidlərdən, fenolsulfidlərdən, ditio-fosfatlardan, ksantogenatlardan, müxtəlif kükürd saxlayan heterotsikllərdən (fenotiazin, benzotiazol və s.) istifadə edilmişdir. Lakin bizim tədqiqatlara qədər tərkibində kükürd saxlayan üç və dördüzvlü heterotsikllərin antioksidləşdirici xassəsi az öyrənilmişdir.

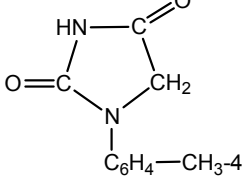
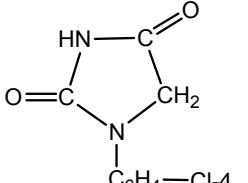
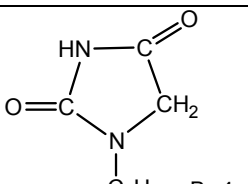
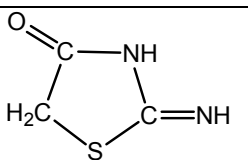
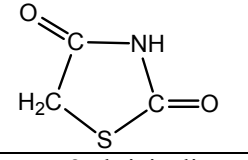
Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq qidantoin və psevdoqidantoinlərin quruluşu ilə antioksidləşdirici xassələri arasındakı əlaqəni müəyyən etmək məqsədi ilə onların antioksidləşdirici xassələri model reaksiyalarda öyrənilmişdir. Yeri gəlmişkən onu da qeyd etmək lazımdır ki, yanacaqlar və digər neft məhsullarına əlavə edilən aşqarların antioksidləşdirici xassələrinin real şəraitdə öyrənmək olduqca mürəkkəb məsələdir. Məhz buna görə də sintez edilmiş birləşmələrin antioksidləşdirici xassələri məlum model reaksiyalarda tədqiq edilmişdir.

Model reaksiya kimi 60°C temperaturda xlorbenzol məhlulunda α , α' -azobisisobutironitril (AİBN) inisiatorunun köməyi ilə baş verən oksidləşmə reaksiyasından istifadə edilmişdir. Oksidləşmə reaksiyası monometrik cihazda oksigenin udulmasına görə oksigenin təzyiqinin avtomatik kompensasiyasına əsasən öyrənilmişdir. Bütün tədqiq edilən təcrübələrdə AİBN-nin qatılığı sabit olub, $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l-ə bərabərdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsini qiymətləndirmək üçün onların kumolhidroperoksid radikalları və kumolhidroperoksid ilə reaksiyalarının kinetikasi araşdırılmışdır.

Antioksidləşdirici xassəsi tədqiq olunan birləşmələrin qatılığı $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l həddində tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqatlardan, məlum olmuşdur ki, qidantoin, psevdoqidantoinlər və onların azometin törəmələri (1-2,57 -8,9) kumolun inisiatorla oksidləşməsinə ləngidir.

Tədqiq olunan birləşmələrin kumolhidroperoksid radikalları ilə reaksiyası kumolun inisiatorlaşmış ABIN-nin oksidləşməsinə əsasən öyrənilmişdir. Bunun üçün inisiator $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılığında reaksiyaya daxil edilir. Psevdoqidantoin onun törəmələri və eləcə də digər

16		1,0 0,50 0,25 0,12	2,1-2,3 1,7-1,9 1,4-1,7 0,9-1,0	2,2-2,4 1,8-2,0 1,5-1,7 1,0-1,2	2,3-2,5 1,9-2,1 1,6-1,8 1,1-1,3
17		1,0 0,50 0,25 0,12	2,5-2,7 2,0-2,2 1,8-2,0 1,1-1,3	2,6-2,9 2,0-2,3 1,8-2,0 1,1-1,3	2,3-2,6 2,1-2,3 1,7-1,9 1,1-1,3
18		1,0 0,50 0,25 0,12	2,6-2,8 2,1-2,3 1,8-2,0 1,1-1,3	2,6-2,9 2,2-2,4 1,8-2,0 1,1-1,3	2,5-2,7 2,1-2,3 1,9-2,1 1,0-1,2
19		1,0 0,50 0,25 0,12	2,0-2,2 1,8-2,0 1,3-1,6 0,9-1,2	2,2-2,4 1,6-1,8 1,2-1,4 0,5-0,8	2,4-2,6 2,2-2,4 1,8-2,0 0,9-1,2
20		1,0 0,50 0,25 0,12	1,8-2,0 1,6-1,8 1,1-1,4 0,8-1,0	1,6-1,8 1,4-1,6 1,0-1,2 0,7-0,9	2,0-2,2 1,9-2,0 1,6-1,8 0,7-1,0
	8-oksixinolin	1,0 0,5	0,9 0,5	0,7 0,4	0,8 0,5
	Aşqarsız M-11 yağı	++	++	++	++

Sintez edilmiş birləşmələrin antioksidləşdirici xassəsi

Müasir ximnotologiya elminin ən mühüm problemlərindən biri yanacaqları, sürtgü yağlarını və digər neft məhsullarını uzun müddət

DUIST 9.052.75.75 və DUIST 9.082.77-yə uyğun zonal diffuziya metodu ilə aşağıdakı mikroorqanizmlərdən istifadə edilməklə öyrənilmişdir.

Bakteriyalar: Pseudocomas agruginoga BKMB-588, Mycobacterium laticolum BKMB-355

Göbələklər: Aspergillus niger BKM-1119, Chactomium globosum BKM-119, Pencillium chosegenum BKM-245, Cladosporium resinal BKM-1701, Candida tropicalis-maya göbələkləri

Bakteriyanın yetişdirilməsi üçün qidalı mühit kimi ət-pepton aqar (ƏPA), göbələk və maya göbələkləri üçün isə suslo-aqar məhlulundan istifadə olunmuşdur.

Mikrobları yetişdirmək üçün Petri kasasında 20 ml miqdarında qidalandırıcı mühit tökülür və soyudulur. Mikrobların artmasının məhvinə müşahidə etmək üçün mühitin yuxarı hissəsində sterilizə edilmiş çubuqla 4-5 mm dərinliyində diametri 10 mm olan 4 oyuk ha oyuqlara sınaqdan keçirilən birləşmənin M-11 yağında 0,12-1% qatılığında müvafiq məhlullarından 0,3-0,5 miqdarında tökülür. Sonra Petri kasası termostata qoyulur və bakteriyaların yoxlanması üçün 2 gün, göbələklər üçün isə 3-4 gün 30-32°C temperaturda müəyyən edilmiş optimal nəmlikdə saxlanılır.

Sınaqlardan sonra bakteriyaların və göbələklərin artmasını aşqarların iştirakı ilə və ya aşqarsız antimikrob xassəsinin səmərəliliyini xarakterizə edən mikroorqanizmlərin məhv edilməsi diametrinin ölçülməsi ilə müəyyən edilir.

Sintez edilmiş qidantoin və psevdoqidantoinlərin və onların bəzi törəmələrinin (1-2, 9-18) M-11 yağında biosid xassələrinin sınaq təcrübələrinin nəticələri cədvəl 3.1-də verilmişdir. Etalon olaraq hazırda sürtgü yağları və yanacaqlar üçün geniş istifadə olunan 8-oksixinolindən istifadə edilmişdir.

3 cədvəlini təhlil etdikdə görürük ki, tədqiq edilən qidantoin və psevdoqidantoinlərin bəzi törəmələri hətta 0,12-0,25 qatılığında M-11 yağını zədələyən bakteriya, göbələk və maya göbələkləri mikroorqanizmlərini səmərəli surətdə məhv edir. Lakin etalon kimi istifadə olunan 8-oksixinolin 0,25% qatılığında M-11 yağında mikroorqanizmlərin inkişafına heç bir təsir göstərmir. Əgər psevdoqidantoinlə (1) qidantoini bir-biri ilə müqayisə etsək görürük ki, psevdoqidantoin (1) qidantoinə nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdir. Çünki əgər qidantoinin (1) bakteriyaları məhv etmə zonası 1%-li qatılıqda 1,8-2,0 sm təşkil edirsə, psevdoqidantoinin məhv etmə diametrinin zonası həmin qatılıqda 2,0-2,2 sm hüdudunda dəyişir. Eyni halı göbələklər və

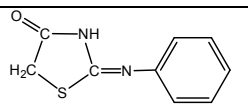
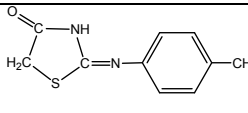
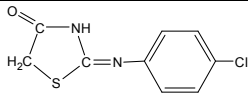
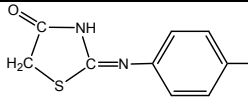
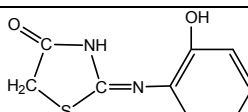
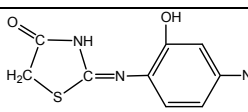
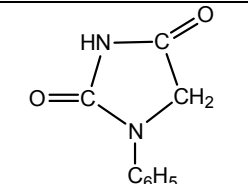
maye göbələklərində də görürük. Psevdoqidantoinin (1) göbələk və maya göbələklərinin məhv etmə zonasının diametri uyğun olaraq 2,2-2,4 və 2,4-2,6 sm olduğu halda, qidantoinə (2) isə həmin kəmiyyət 1,8-2,0 sm hüdudunda dəyişir.

Azometin tərkibli qidantoinləri (9-14) bir-birilə müqayisə etdikdə görürük ki, ən yüksək fəallığa malik tərkibində NO₂ və OH qrupu saxlayan qidantoin törəməsidir (14). Onun bakteriyaları məhv etmə zonası 1%-li qatılıqda 2,4-2,6 sm⁻¹-dir. Bununla yanaşı göbələk və maya göbələklərinin məhv etmə zonasının diametri müvafiq olaraq 2,6-2,9 və 2,7-2,9 sm⁻¹ təşkil edir. Ondan sonra molekulunda hidroksil olan qidantoin törəməsi (13) gəlir. Onun bakteriyaları məhv etmə zonasının diametri uyğun olaraq 2,3-2,5 və 2,5-2,7 sm⁻¹ hüdudunda qiymət alır.

N-ariləvəzli qidantoinləri (15-18) bir-biri ilə müqayisə etdikdə görürük ki, aril molekulunda yerləşən əvəzədicilər (CH₃, Cl, Br) əhəmiyyətli dərəcədə M-11 yağının antimikrob xassəsinə təsir göstərir. Məsələn, qeyd edilən birləşmələrdə aril molekuluna 4-vəziyyətində metil qrupunu (16) daxil etdikdə, N-fenildə (15) olan kimi bakteriyalar qarışığının məhv edilməsinin zonası 1% qatılığında 2,2-2,4 sm təşkil edir. Analoji vəziyyəti göbələklər və maya göbələklərin məhv etmə zonasında da 2,4-2,6 sm müşahidə edilir. Lakin Cl və Br qruplarını aril molekuluna daxil etdikdə, mikrobların məhv etmə zonası əhəmiyyətli dərəcədə artır və 2,6-2,9 sm qiymət alır.

Cədvəl 3

Sintez edilmiş birləşmələrin M-11 yağında antimikrob xassələri

Birləşmələrin №-si	Formula	Aşağı n M-11 yağında qatılığı, %-lə	Mikroorqanizmlərin artımının məhv edilməsi zonasının diametri, su ilə		
			Bakteriyaların qarışığı	Göbələklər	Maya göbələkləri
9		1,0 0,50 0,25 0,12	2,2-2,4 1,9-2,2 1,3-1,8 0,9-1,1	2,2-2,4 1,8-2,0 1,2-1,7 0,8-1,0	2,3-2,5 1,9-2,1 1,4-1,6 0,9-1,1
10		1,0 0,50 0,25 0,12	2,1-2,2 1,8-2,0 1,1-1,7 0,8-1,0	2,0-2,2 1,9-2,1 1,3-1,6 0,9-1,0	2,2-2,4 2,0-2,2 1,5-1,8 1,0-1,2
11		1,0 0,50 0,25 0,12	2,3-2,5 2,0-2,2 1,5-2,0 1,0-1,2	2,4-2,6 2,2-2,4 1,6-1,8 1,1-1,3	2,3-2,5 2,0-2,2 1,5-1,7 1,0-1,2
12		1,0 0,50 0,25 0,12	2,2-2,4 1,9-2,1 1,4-1,9 0,9-1,0	2,2-2,4 2,0-2,3 1,5-1,7 1,0-1,2	2,4-2,6 1,9-2,1 1,4-1,6 0,9-1,1
13		1,0 0,50 0,25 0,12	2,3-2,5 2,1-2,4 1,6-2,0 1,0-1,2	2,3-2,5 2,1-2,3 1,7-1,9 1,1-1,3	2,5-2,7 2,2-2,5 1,6-1,8 1,0-1,2
14		1,0 0,50 0,25 0,12	2,4-2,6 2,1-2,3 1,6-2,1 1,2-1,4	2,6-2,9 2,3-2,5 1,7-1,9 1,2-1,4	2,7-2,9 2,3-2,5 1,6-1,8 1,2-1,3
15		1,0 0,50 0,25 0,12	2,2-2,4 1,8-2,0 1,5-1,8 0,8-1,1	2,3-2,5 1,9-2,1 1,6-1,9 1,0-1,2	2,4-2,6 2,2-2,4 1,6-1,8 1,2-1,4