

## BİS-FERROSENİL- VƏ BİS-SİMANTRENİL İZOPROPİLAT BARIUM DİHİDRAT METALKOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN TÜSTÜAZALDICI XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

S.R.Hacıyeva\*, A.R.Rzayeva\*, E.M.Qədirova\*\*, A.Q. Hüseynli\*, R.M.Muradxanov\*\*, G.Z.Süleymanov\*\*

\*Bakı Dövlət Universiteti

\*\*AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

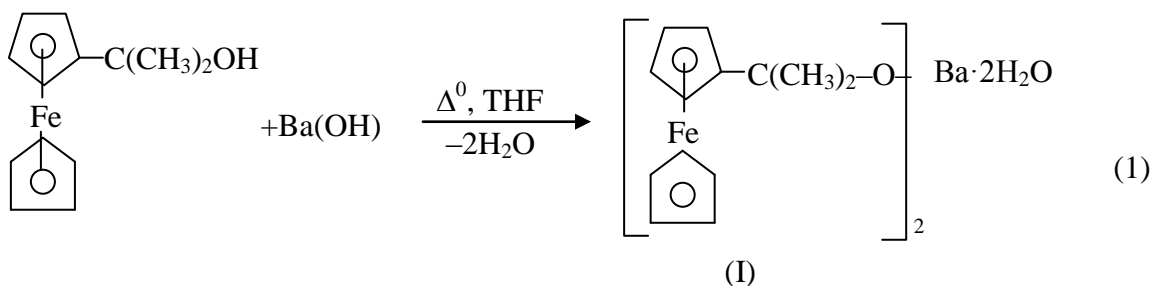
Məqalə ferrosenilizopropilat barium dihidrat  $[C_5H_5FeC_5H_4-C(CH_3)_2-O]_2Ba \cdot 2H_2O$  (I) və simantrenilizopropilat barium dihidrat  $[(OC)_3MnC_5H_4C(CH_3)_2-O]_2Ba \cdot 2H_2O$  (II) metalkomplekslərinin sintezinə həsr olunmuşdur. Sintez olunmuş I və II metalkomplekslərin tərkibləri, quruluş və həllolma qabiliyyətləri, termiki stabillikləri, dehidratasiya oluna bilmək imkanları öyrənilməklə onların düzdistillə benzənləri və dizel yanacaqları üçün mövcud tüstü azaldıcılara nisbətən 1÷1,5 dəfə, ferrosen və simantrenə görə isə müvafiq olaraq 0,4 və 0,6 dəfə daha yüksək tüstü azaldıcılıq effektivinə malik olduqları müəyyən edilmişdir.

Məlumdur ki, ferrosen və onun üzvi radikalı törəmələrinin motor yanacaqlarına əlavə kimi istifadə edilməsi, ilk öncə onun yanma prosesini asanlaşdırır, tüstü əmələgəlməsinin qarşısını alır və bununla da ətraf mühitin mühafizəsinə müsbət təsir göstərir [1].

Tam yanma zamanı bariumun müxtəlif naftenat törəmələrindən də istifadə edilir [2]. Əgər nəzərə alsaq ki, yanma zamanı tüstü əmələgəlməsinə təsir edən üzvi qarışıqlara ədəbiyyatlarda az rast gəlinir, onda bu istiqamətin nə qədər aktual və perspektivli olduğu başa düşülür. Ba, Mn-nin birləşmələri kimi tüstü azaldıcılıq xüsusiyyətlərinə görə Fe-in daha ef-

ektiv birləşmələrinə misal olaraq, ferroseni göstərmək olar [3]. Ferrosen demək olar ki, karbohidrogen yanacağının tüstüsüz yanmasını təmin edir.

Tədqiqat aparılan işdə ferrosenin barium törəmələrinin alınması, həm də ferrosenlə onun barium duzunun tüstü azaldıcılıq xüsusiyyətlərinin müqayisəli xassələri araşdırılmışdır. Monoəvəzlənmiş ferrosenin barium duzunun alınması üçün [4] metodu ilə alınmış  $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)OH$  oksiiizopropil ferrosen ilə  $Ba(OH)_2$ -in qaynayan tetrahidrofuranda (THF) qarşılıqlı təsiri reaksiyası (1) həyata keçirilmişdir:



$\Delta^0$ -həllədicinin qaynama temperaturu.

I kompleksi – bis-ferrosenilizopropilatbarium,  $[C_5H_5FeC_5H_4-C(CH_3)_2-O]_2Ba \cdot 2H_2O$  62–70% çıxımla alınmışdır. I narıncı rəngli birləşmə olmaqla dəqiq ərimə və parçalanma temperaturuna malik olmayıb, 210°C-dən yuxarı temperaturda parçalanmağa başlayır. Maraqlıdır ki, reaksiya qarışığından I kompleksini tam ayırdıqdan sonra tərkibində 2 mol o-ksilol solvat molekulu saxlayan bu kompleks pentan, heksan, petroley efiri kimi asan qaynayan karbohidrogen həllədiciləri ilə asanlıqla yuyulur. Bu üsulla bərk halda alınan I kompleksi havada bir müddətdən sonra maye hala keçir. Belə ki, I

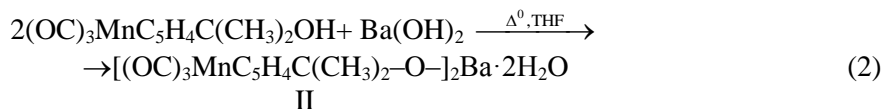
kompleksi hiqroskopikdir. O tərkibində 2 mol su saxlayan kompleks əmələ gətirir:



Alınmış kompleksin tərkibi karbon və hidrogenə əsaslanan mikroanaliz metoduna uyğun, quruluşu isə İQ və NMR  $^1H$  ilə təyin edilmişdir.

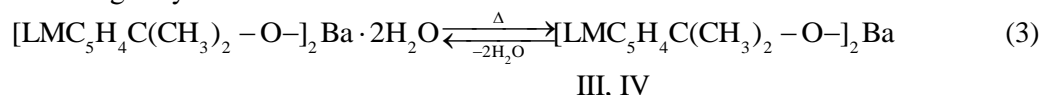
Mikroanalizin nəticələrinə əsasən I kompleksinin petroley efiri ilə yuyulmasından sonra alınmış məhsul  $C_{26}H_{30}Fe_2BaO_2 \cdot 2H_2O$  quruluş formuluna uyğun gəlmişdir. Quruluşun təyininə İQ spektroskopiyasının rolu çox böyük

olmuşdur. Belə ki,  $I_{\nu_{OH}} = 3665 \text{ sm}^{-1}$  I-ki OH qrupu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ilə qarşılıqlı təsirdə olduğundan sonra itir. NMR  $^1\text{H}$  spektrində (spektr  $\text{CDCl}_3$ -də çəkilib) I kompleksində üç siqnal sahənin 4–5 m.h.-də, müşahidə edilir. Belə ki, əvəzlənmiş  $\text{C}_5\text{H}_5$  halqasından iki siqnal  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_4}$  sahənin 4,85; 4,33 m.h.-də, əvəzlənməmiş  $\text{C}_5\text{H}_5$  nüvəsində isə bir siqnal sahənin  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_4}$  4,04 m.h.-də müşahidə olunur.  $\text{CH}_3$ -qrupunun protonlarına aid olan



Aparılmış mikroanalizin nəticələrinə görə kompleks  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{BaO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  element tərkibinə uyğun gəlir.

II metalkompleksi I metalkompleksinə nisbətən çox aşağı temperaturunda –  $105^\circ\text{C}$ -dən yuxarı temperaturda parçalanır, oksidləşmir, hidrolizə uğramır və açıq sarı rənglidir. Açıq havada II kompleksin quruluşuna gəlincə IQ spektrdə vazelin yağında  $\nu_{\text{CO}}$  terminal karbinol (CO) qruplarına məxsus  $1950, 2018 \text{ sm}^{-1}$  tezliklərdə, iki valent udulma zolağının  $3480\text{--}3750 \text{ sm}^{-1}$  tezliyində koordinasiya olunmuş  $\text{H}_2\text{O}$  molekullarının olması, NMR  $^1\text{H}$  metodu ilə tsiklopentadienil halqasının  $\alpha, \beta$ - protonlarına məxsus  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_4(\alpha, \beta)}$   $4.56 \div 5.08$  m.h. kimyəvi sürüşməyə malik olması tsiklopentadienil halqasında əvəzlənmənin getdiyini sübut edir.



Maraqlıdır ki, termiki hidratasiya prosesindən sonra alınmış III və IV metalkompleksləri qeyri-polyar həlledicilərdə, məsələn motor (benzin və neftin digər fraksiyalarında) və dizel yanacaqlarında (kerosin fraksiyasında) yaxşı həllolma qabiliyyətləri (I –  $10 \div 14$  q/l, II –  $32 \div 38$  q/l miqdarında) göstərir ki, bu da onların tədqiq olunma imkanlarını xeyli artırmağa imkan verir.

Misal olaraq benzolu nümunə gətirdikdə görünür ki, ona 0.02 çəki hissəsi ilə III metalkompleksini əlavə etdikdə alovun hündürlüyü 8.4-dən 10.9 mm-ə, düzdistillə benzinində 7.3-dən 9.1 mm-ə, dizel yanacaqlarında isə 16.1-dən 21.7 mm-ə kimi qalxır. Benzola bu miqdarda IV metalkompleksini əlavə etdikdə isə alovun hündürlüyü 8.4-dən 16.9 mm-ə, düzdistillə benzinində 7.3-dən 16.9 mm-ə, dizel yanacaqlarında isə 16.1-dən 26.4-ə kimi qalxır.

Yanacağa 0.001–0.2% qarışıq əlavə

bir siqnal da sahənin 2,12 m.h.-də müşahidə olunur.

II kompleksi – bis-simantrenilzopropilat bari-um dihidrat metalkompleksi (1) reaksiya mühit-inə müvafiq olaraq [5] metodu ilə alınmış izo-propilatsimantrenin  $(\text{OC})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ilə THF həlledicisindəki (2) reaksiyasına əsasən 60–68% çıxımla əldə edilmişdir.

II kompleksinə məxsus olan xüsusiyyətlərdən biri onların məhlullarının gündüz işıq fonunda parçalanmaya məruz qalmasıdır. Odur ki, onun məhlullarının qaranlıqda saxlanması məsləhətdir.

I və II metalkomplekslərin həllolma qabiliyyətlərinə gəlincə onun su və spirtlərdə pis həll olmaqla, bəzi polyar həlledicilərdə çox yaxşı həll olurlar, turş və əsasi mühitlərdə isə həll ol- duqda parçalanırlar.

Digər tərəfdən, hər iki kompleks dehidratasiyaya uğramaq qabiliyyətləri göstərir-lər. Belə ki, I metalkompleksi  $160\text{--}195^\circ\text{C}$  arasın- da, II kompleksi isə  $80\text{--}112^\circ\text{C}$  temperatur inter- valında (3) reaksiyası ilə dehidratasiyaya məruz qalırlar

edərkən (tərkibində 10–15% ferrosenin barium əsaslı törəməsini saxlayan qarışıqlar) mühərrikin gücünün 15%-dək qalxması və yanacağın tüst-ülənməsinin qarşısı alınması tədqiq edilmişdir. Bu istiqamətdə aparılan işlər davam etməkdədir.

III və IV barium metalkompleksləri üçün yuxarıda tapılmış tüstü azaldıcılıq effektləri həm ferrosen və simantrenlə, həm də mövcud tüstü azaldıcılarla müqayisə edilərək müəyyən edilmişdir ki, onlar həm düzdistillə benzinlərin- də, həm də dizel yanacaqlarında mövcud [6] tüstü azaldıcılara nisbətən  $1 \div 1.5$  dəfə, ferrosen və simantrenə görə isə müvafiq olaraq 0.4–0.6 dəfə daha yüksək tüstü azaldıcılıq effek- tinə malik olurlar.

Tədqiq edilən I,II metalkomplekslərinin tüstü azaldıcılıq xüsusiyyətlərinin sınaqdan keçir-ilməsi Azərneftyağ Neft Emalı Zavodunun mərkəzi laboratoriyasında həyata keçirilmişdir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Захарова Э.Л., Емельянов В.Е., Дейненко П.С. //Химия и технология топлив и масел. 199. №1. С. 38.
2. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии /Под ред. И.В.Калечица. М.: Химия. 1987. С.5.
3. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементо-органической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука. 1983. 544 с.
4. Süleymanov G.Z., Litvişkov Y.N., Qədirova E.M. //Azərb.kim.jurn. 2006. №1. S. 37.
5. Велиев Р.А., Кадырова Э.М., Эфенди А.Дж. и др. //Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. №1. С. 79.
6. Кобзева Р.И., Тубинская Г.С., Опарин Е.М., Зайцев В.И., Егорова А.А. //Химия и технология топлив и масел. 1966. № 4. С. 47.

**СИНТЕЗ БИС-ФЕРРОЦЕНИЛ- И БИС-ЦИМАНТРЕНИЛ ИЗОПРОПИЛАТБАРИЙ ДИГИДРАТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИДЫМНЫХ СВОЙСТВ**  
**С.Р.Гаджиева, А.Р.Рзаева, Э.М.Кадырова, А.Г. Гусейнли, Р.М.Мурадханов,**

**Г.З.Сулейманов**

*Статья посвящена синтезу бис-диметилизопропилатферроценильных  $[C_5H_5FeC_5H_4-C(CH_3)_2-O-]_2Ba \cdot 2H_2O$  (I) и бис-диметилизопропилатцимантренильных  $[(OC)_3MnC_5H_4C(CH_3)_2-O-]_2Ba \cdot 2H_2O$  (II) металлокомплексов. Изучены состав, строение, термическая стабильность, растворимость и дегидратационная способность полученных металлокомплексов. Обнаружено, что комплексы I и II проявляют в 1-1,5 раза более высокую антидымную эффективность для прямогонных бензинов и дизельных топлив по сравнению с известными дымоуменьшателями, а также в 0.4-0.6 раза более эффективны по сравнению с ферроценом и цимантреном.*

**THE SYNTHESIS OF BIS-FERROCENYLAND BIS-SYMANTRENYLISOPROPYLATE BARIUM DIHYDRATE METALCOMPLEXES AND RESEARCH OF THEIR ANTI-SMOKE PROPERTIES**

**S.R.Hajiyeva, A.R.Rzayev, E.M.Gadirova, A.Q.Huseynly, R.M.Muradkhanov, G.Z.Suleymanov**

*The manuscript was devoted to the synthesis ferrocenylisopropylate barium dihydrate  $[C_5H_5FeC_5H_4-C(CH_3)_2-O-]_2Ba \cdot 2H_2O$  (I) and symantrenylisopropylate barium dihydrate  $[(OC)_3MnC_5H_4C(CH_3)_2-O-]_2Ba \cdot 2H_2O$  (II) of metalcomplexes. Compositions, structures, solubility, thermal stabilities, dehydration abilities have been studied. It was determined that complexes I and II have up 1÷1,5 times smoke reducing effect than smoke reducers for distilled petrol and diesel fuels, as well as they have up 0.4÷0.6 times higher smoke reducing effect than ferrocene and symantrene.*