

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TSİKLOPENTADIENİN ALKİL-, HİDROKSİALKİL- VƏ MÜRƏKKƏB EFİR TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ SÜRTKÜ YAĞLARI ÜÇÜN KOMPONENT KİMİ TƏDQIQI

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Aygün Malik qızı Məmmədova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Tsikloolefinlər" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, professor
Arif Həsən oğlu Həsənov

Rəsmi opponətlər:

kimya elmləri doktoru, professor
Qasım Zülfəli oğlu Hüseynov
kimya elmləri doktoru, dosent
Hüseyn Namaz oğlu Qurbanov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Nahidə Əli qızı Cəfərova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, akademik



Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

kimya elmləri doktoru, dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent

Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müxtəlif sənaye sahələrində geniş istifadə olunan neft-kimya məhsullarından biri olan sürtkü yağlarının alınması istiqamətində aparılan tədqiqatların və onların inkişaf perspektivliyinin analizindən aydın olur ki, bu materiallar qarşısında qoyulan sərtləşdirilmiş tələblərin təmin olunması üçün mütləq yüksək özlülük xarakteristikalarına malik sintetik sürtkü yağlarının sintez edilməsinə ehtiyac duyulmaqdadır. Qeyd etmək lazımdır ki, mineral yağlar hətta müvafiq aşqarlarla birlikdə bu tələbləri tam ödəyə bilmir və yüksək istismar xarakteristikalarına malik yağların alınması probleminin həlli üçün onların məqsədyönlü sintezi vacibdir.

Son illərdə tsiklopentadienin alifatik ali spirtlərlə C-alkilləşmə reaksiyası ilə alınan polialkil- və polihidroksialkil-tsiklopentadienlərin sintetik yağlar üçün yararlı komponentlər olduğu müəyyənləşdirilərək onun belə törəmələrinin sintezi istiqamətində aparılan tədqiqatlar bir çox inkişaf etmiş ölkələrdə tədqiqatçıların maraq dairəsindədir. Demək olar ki, bu birləşmələrin hidrogenləşdirilməsi ilə alınan müvafiq tsiklopentanol və onların mürəkkəb efirləri sintetik yağlar üçün yararlı komponentlərdir.

Alitsiklik sırası dienlərin C-alkilləşməsi istiqamətinin aktuallığı, polialkiltsiklopentadienlərin əsasında sintetik sürtkü yağlarının alınması mümkünlüyü ilə səciyyələnir. Ədəbiyyat materiallarından məlumdur ki, di-, tri- və polialkiltsiklopentanol və eyni zamanda mono, di-hidroksialkiltsiklopentanol sürtkü yağlarının özlülük indeksini artırmaq üçün əvəzsiz komponentlərdir.

Məlumdur ki, alitsiklik və aromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə reaksiyası neft-kimya sintezində və sənayedə geniş istifadə olunur. Bununla bərabər qeyd etmək lazımdır ki, aromatik karbohidrogenlərin alifatik spirtlərlə alkilləşməsi daha yaxşı öyrənilməsinə baxmayaraq, alitsiklik karbohidrogenlərin bir və ikiatomlu spirtlərlə alkilləşməsi reaksiyasının öyrənilməsinə, xüsusən tsiklopentadienin alkilləşməsi ilə alınan alkil- və hidroksialkil-törəmələrinin praktiki əhəmiyyətinin nəzərə alınması ilə

araşdırılmasına ehtiyac duyulur.

Bütün bunları nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, alitsiklik doymamış karbohidrogenlərin alkil- və mürəkkəb efirlərinin alınması və sürtkü yağları üçün komponent kimi tədqiqinə həsr olunmuş dissertasiya aktual bir mövzuya həsr olunaraq nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Təqdim olunmuş dissertasiya işində tsiklopetnadienin alkil- və mürəkkəb efir törəmələrinin sintezi sahəsində geniş tədqiqatlar həyata keçirilmişdir və alınmış maddələrin istifadə sahələri araşdırılmışdır. Tədqiqatlarda xammal kimi C₅ fraksiya tərkibindən ayrılmış tsiklopentadienin və onun dimeri istifadə olunmuşdur, tədqiqat obyekti isə alkiltsiklopentanlar və tsiklopentadien və malein anhidridi əsasında alınmış bitsiklo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dikarbon turşusunun alkil efirləri olmuşdur. Bu maddələrin istifadə sahələri öyrənilmişdir və göstərilmişdir ki, onlar yüksək özlülük-temperatur xassələrinə malikdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Doymamış mono- və bitsiklik karbohidrogenlərin alkil-, hidroksialkil- və mürəkkəb efirlərinin alınmasının katalitik və termiki üsullarının işlənilib hazırlanması və onların özlülük-termiki xassələrinin tədqiqidir.

Məqsədin yerinə yetirilməsi üçün aşağıdakı tədqiqatların aparılması nəzərdə tutulmuşdur:

- Katalitik reaksiyaların aparılması üçün qələvi xassəli, nano-ölçülü Mg tərkibli katalizatorun sintezi və lazımı miqdarının toplanması;
- TsPD-nin alifatik sırası bir- və ikiatomlu spirtlərlə alkil- və hidroksialkil- törəmələrinin alınması;
- Alkil- və hidroksialkil-TsPD-lərin katalitik hidrogenləşdirilməsi ilə müvafiq tsiklopentanların alınması;
- Hidroksialkil-tsiklopentanların alifatik sırası karbon turşuları ilə mürəkkəb efirlərinin sintezi;
- Dialkil-törəməli bitsiklik karbohidrogenlərin sintezi;
- Sintez edilmiş maddələrin özlülük-temperatur xassələrinin tədqiqi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi üçün aşağıdakı üsullardan istifadə olunmuşdur: kimyəvi (məhsulun keyfiyyət göstəricilərinin DÜST (ГОСТ) və ASTM müvafiq təyini), spektral analiz (İQ-, NMR-) rentgen-faza və differensial-termiki analiz (RF, DTA) üsulları.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar: Tsiklopentadienin bir- və iki əsaslı alifatik spirtlərlə katalitik alkilləşmə reaksiyası aparılmışdır və nəticədə müvafiq alkilsiklopentadienlər alınmışdır. Sintez olunmuş alkil- və hidroksialkilsiklopentadienlərin hidrogenləşmə reaksiyası nəticəsində alkil- və hidroksialkilsiklopentadienlər alınmış, onların özlülük-temperatur xassələri öyrənilmişdir. Malein anhidridinin n-heksanol və n-heptanolla bis-dieflərləri alınaraq tsiklopentadienlə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq efirləri alınmış və tədqiq olunmuşdur. Sintez olunmuş tsiklopentadien və norbornen sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələrinin tədqiqi aparılaraq onların tətbiq istiqamətləri üçün tövsiyələr verilmişdir.

Tədqiqat işinin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq nano-ölçülü Mg tərkibli katalizatorun iştirakı ilə EP-300 piroliz qurğusunun pirokondensatından ayrılmış və həmçinin əmtəəlik ditsiklopentadienin (DTSPD) alifatik sırası biratomlu (C_6-C_{10}) və ikiatomlu (etandiol-1,2 ; propandiol-1,2 və butandiol-1,4) spirtlərlə müvafiq alkil- və hidroksialkil-TSPD-lər sintez olunmuşdur;

-Müəyyən olunmuşdur ki, istifadə olunan katalizatorun iştirakı ilə dialkil- və dihidroksialkil-TSPD-lərin yüksək çıxımla alınması mümkündür;

-Müəyyən olunmuşdur ki, TSPD-nin sintez olunmuş törəmələri yüksək özlülük-temperatur xassələrinə malik sintetik sürtkü yağları üçün yararlı komponentlərdir;

-İlk dəfə olaraq visinal vəziyyətli norbornen sırası diol və onun alifatik karbon turşuları ilə mürəkkəb efirləri alınaraq sürtkü yağları üçün komponent kimi tədqiq olunmuşdur;

-Norbornen sırası 2,3-vəziyyətdə dikarboksil- törəməli birləşmələr alınaraq alifatik spirtlərlə efirləri sintez olunmuş və sintetik sürtkü

yağları üçün komponent kimi tədqiq olunmuşdur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Neft-kimya sintezinin praktiki yönümlü məhsulları olan polialkilsiklopentan əsaslı mürəkkəb efir tipli maddələr, bir çox sahələrdə tətbiq tapmış sintetik sürtkü yağları üçün yararlı komponent kimi tövsiyə oluna bilər. Bu maddələrin çox aşağı donma temperaturları (mənfi 45-60°C) onların ekstremal şəraitlərdə istifadə olunmasına imkan verir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinə aid tədqiqatların nəticələri əsasında 14 məqalə, 7 məruzə tezisi və 1 patent olmaqla 22 elmi əsər çap olunmuşdur. Tədqiqat işi Azərbaycan Respublikası Prezidenti Yanında Elmin İnkişaf Fondu tərəfindən qrant müsabiqəsinin qalibi olmuşdur [EIF/MQM/Sənaye- 2014-4(19) – FT]. Tədqiqatların nəticələrinə görə Azərbaycan Avraziya patenti (№ 027774, 31 августа 2017 г.) alınmışdır.

İşin əsas nəticələri aşağıda adları çəkilən konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: 1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists «The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences» (Bakı, 2014); XI-ой Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, (Звенигород, Россия, 2015); Gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq elmi konfransı (Qafqaz Universiteti). – (Bakı, 29-30 aprel 2016), Международной научно-технической конференции. «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посв. 100-летию юбилею акад. Б.К.Зейналова (Баку, ИХХП, 2017), International conference dedicated to 110-th anniversary of academician V.S.Aliyev (Баку, ИХХП, 2018), AMEA NKPI-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans (Bakı, 2019).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Tsikloolefinlər” laboratoriyasının elmi-tədqiqat işlərinin planına (Dövlət qeydiyyatı №0106Az00012) müvafiq olaraq yerinə yetirilmişdir.

İddiaçının şəxsi payı. Tədqiqatın əsas məqsədi, onun əldə edilməsi üçün əsas istiqamətlər iddiaçı tərəfindən irəli sürülmüş, araşdırılmış, alınmış nəticələrin sistemləşdirilməsi və müzakirəsi aparılmışdır. Müəllif həmçinin laboratoriya və təcrübə-sənaye sınaqlarının qarşıya qoyulması və aparılmasında, məqalələrin və dissertasiyanın yazılması ilə bağlı hər bir mərhələdə bilavasitə iştirak etmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi komputer çapı ilə 165 səhifə həcmində olub, giriş hissədən, 6 fəsildən, nəticələrdən, 200 istinad olunmuş ədəbiyyat mənbəyindən ibarətdir. Dissertasiyada 28 cədvəl və 24 şəkil vardır. Giriş – 7 səh. (12.228 işarə), I fəsil - 35 səh. (54.767 işarə), II fəsil - 19 səh. (28.225), III fəsil - 29 səh. (36.553 işarə), IV fəsil - 8 səh. (9.633 işarə) V fəsil - 25 səh. (27.979 işarə), VI fəsil – 11 səh. (14.279 işarə) nəticələr - 2 səh. (4.010 işarə), ümumi sayı - 187.674 işarə.

Girişdə mövzunun aktuallığı açıqlanıb, dissertasiyanın məqsədi müəyyən olunub, həmçinin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmış, aprobeziya, quruluşu və həcmi, nəşrlər haqqında məlumat verilmiş, fəsillərin mahiyyəti qısa şəkildə xarakterizə edilmişdir.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalına həsr olunmuşdur. İcmalda sintetik sürtkü yağlarının ümumi alınma üsulları haqqında məlumatlar təhlil olunmuş, nəticələr çıxarılaraq qeyd olunmuşdur ki, ekstremal şəraitlərdə istifadə olunmaq üçün mineral yağlar hətta müəyyən aşqarlarla birlikdə belə tələbləri tam ödəmir və bunun üçün mütləq tələblərə cavab verəcək sintetik sürtkü yağları yaradılmalıdır. Bununla bərabər icmalda norbornen, ditsiklopentadien və ikiatomlu spirtlər əsasında mürəkkəb efirlərin alkil- və hidroksialkil-TsPD-lər əsasında sintetik sürtkü yağlarının alınma üsulları haqqında ədəbiyyatda məlum tədqiqatlar haqqında məlumatlar şərh olunmuşdur.

İkinci fəsildə dissertasiya işini həyata keçirmək üçün lazım olan ilkin maddələr və onların xarakteristikası, katalizatorlar, tədqiqat sahəsinin seçilməsi, eləcə də istifadə olunan avadanlıqlar və eksperimentin aparılması metodikası haqqında lazım olan məlumatlar

verilmişdir.

Üçüncü fəsildə alitsiklik sırası doymamış karbohidrogenlərin bir- və ikiatomlu spirtlərlə C-alkilləşdirilməsi ilə müvafiq alkil-, mono- və dihidroksialkil- əvəzli tsiklik birləşmələrin sintezi aparılmışdır. Bu fəsildə sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri tapılmış və struktur quruluşları spektral analiz (İQ-, NMR-spektroskopiya) üsulları ilə təyin olunmuş və aparılan tədqiqatların nəticələri ümumiləşdirilmişdir.

Dördüncü fəsildə sintez olunmuş alkil- və hidroksialkil-tsikloolefinlərin katalitik hidrogenləşdirilməsi ilə müvafiq tsiklanlar alınaraq fiziki-kimyəvi xassələri və struktur quruluşları spektral (İQ-, NMR-spektroskopiya) üsulları ilə təyin olunmuşdur.

Beşinci fəsildə mono- və di-hidroksialkil tsiklanların birəsəşli karbon turşuları ilə mürəkkəb efirlərinin sintezi şərh olunmuşdur. Burada dihidroksietil-, və dihidroksibutil-tsiklanların alifatik sırası bir əsaslı C_3-C_5 karbon turşuları ilə mürəkkəb efirləri sintez olunmuşdur. Bu fəsildə eyni zamanda malein turşusunun və sis-1,4-butendiol efirlərinin TsPD-lə[4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq bitsiklik adduktların sintezi həyata keçirilmişdir.

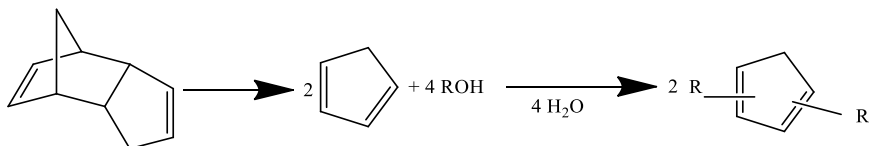
Altıncı fəsildə sintez olunmuş alkil- və hidroksialkil-tsiklopentanların və norbornen sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələri tədqiq edilmişdir. Alınmış mürəkkəb efirləri sintetik sürtkü yağlarına tədqiq etməklə, özlülük indeksinin artmasına və donma temperaturun aşağı düşməsinə nail olunmuşdur.

Nəticələrdə yerinə yetirilmiş tədqiqatlardan alınmış əsas nəticələr əks olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Tədqiqat obyektini kimi piroliz qurğusunun (EP-300, Sumqayıt şəh.) maye məhsulunun C_5 fraksiyasından ayrılan TsPD əmtəəlik forması olan ditsiklopentadiendən (DTSPD), alifatik sırası bir- və ikiatomlu spirtlərdən, alifatik sırası birəsəşli karbon turşularından və malein anhidridindən istifadə olunmuşdur. Bu tədqiqatların yerinə yetirilməsi üçün TsPD-nin alifatik sırası C_6-C_{10} biratomlu spirtlərlə

katalitik C-alkilləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiyası aşağıda göstərilən sxem üzrə gedir:

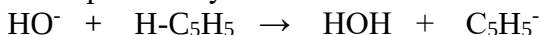


Burada I R= n.C₆H₁₃-; II R= n.C₇H₁₅-; III R= n.-C₈H₁₇-; IV R= n.C₉H₁₉-; V-R= n.C₁₀H₂₁.

Prosesi aşağıdakı mexanizmlə izah etmək olar. TsPD molekulu, özündə delokalizə olunmuş rabitə və qoşulmuş ikiqat rabitə saxlayan psevda aromatik sistemdir.

Beləliklə, nəzəriyyəyə və eksperiment nəticələrinə arxalanaraq demək olarki, bu reaksiyanın mexanizmi aşağıda göstərilən bir neçə mərhələdə gedir:

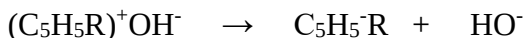
-TsPD molekulunda rabitə delokalizasiyasının olması hidrogen molekulunun mütəhərrikliyini aktivləşdirir və nəticədə hidrosil-anion TsPD molekulundan protonu ayırır:



-Spirt molekulu əmələ gələn karbanionla birləşərək aralıq kompleks əmələ gətirir:

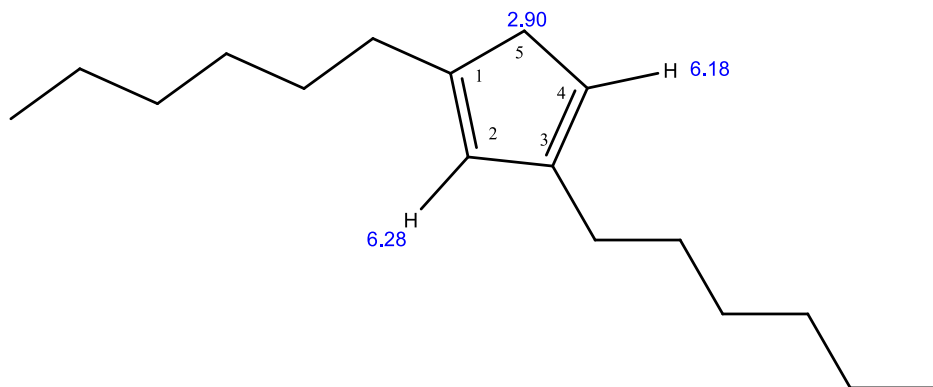


Yaranan kompleksdən hidrosil-anion ayrılır və alkil-TsPD əmələ gəlir:



Beləliklə, C-alkilləşmə reaksiyası nəticəsində alkil-TsPD-lərin alınması mexanizmini nəzəri əsaslanma ilə qəbul etmək olar. Bu fikir alkil-TsPD-lərin ¹H-NMR spektrlərində də aydın olur.

Belə ki, TsPD molekulunda alkil- radikalı birləşmiş karbon atomunda (1,3-vəziyyətlərdə) hidrogen olmadığı üçün burada proton siqnalları görsənir. Buradan da belə nəticəyə gəlinir ki, C-alkilləşmə reaksiyası tsiklopentadienin 1 və 3 vəziyyətlərində baş verir.



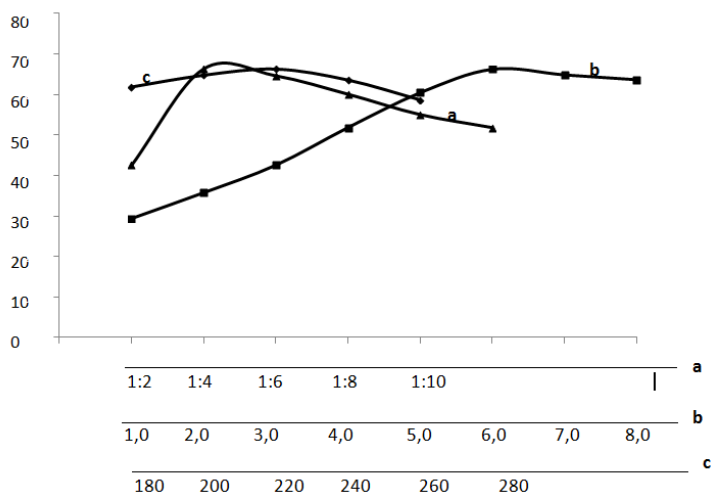
Araşdırmalar nəticəsində məlum olmuşdur ki, alkilləşmə məhlulları olan di-n-alkil-tsiklopentadienlərin çıxımına bir sıra reaksiya parametrikəri təsir edir.

Reaksiyanın gedişinə əhəmiyyətli dərəcədə dienlə spirtin mol nisbətləri təsir edir. Dien:spirt nisbətinin 1:2-dən 1:4-ə qədər artırılması alkil-TsPD-nin çıxımının xeyli artırılmasına gətirib çıxarır və məqsədli məhsulun çıxımı 40 %-dən 70 %-ə qədər artır. Ancaq bu nisbətə sonrakı artımı di-alkil-TsPD-nin çıxımını azaldır.

Bu hal TsPD-nin qatılığının azalması ilə izah olunur. Gözlənilirdiyi kimi reaksiya müddətinin artırılması onun gedişatına müsbət təsir edir. Belə ki, alkil-TsPD-nin maksimal çıxımı reaksiya müddətinin 6 saat aparılması ilə əldə edilir.

Bundan əlavə olaraq alkilləşmə reaksiyası üçün tsiklopentadienin həm dimeri, həm də yenidən alınmış monomeri götürülmüş və müəyyən olunmuşdur ki, monomerdən istifadə olunarkən dialkil-TsPD-lərin çıxımı xeyli artır diheksil-TsPD-nin çıxımı dimer molekulu iştirakı ilə alınan 51,5 %-dən 64,7 %-ə qədər yüksəlir. Dimer tsiklopentadienin monomerləşməsi məlum üsulla aparılmış və saxlanılmadan reaksiyaya götürülmüşdür.

Reaksiya parametrlərinin di-n.heptil-TsPD-nin alınması misalında onun çıxımına təsiri şəkil 1-də verilir:



Şək.1. Di-n-heptil-TsPD-nin çıxımının reaksiya parametrlərindən asılılıq ayrılırları: a) dienlə spirtin mol nisbəti; b) reaksiya müddəti, saat; c) reaksiya temperaturu

Beləliklə, reaksiyanın optimal parametrləri aşağıdakı kimi qəbul olunur: dien:spirt = 1:4, temperatur – 200°C, reaksiyanın müddəti 6 saat.

Sintez olunmuş di-n.alkil-TsPD-lərin (I-V) fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilir.

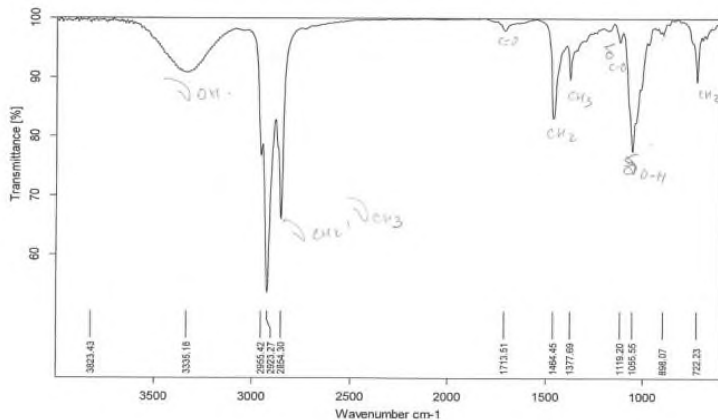
Burada: I-R= n.C₆H₁₃ - ; II-R= n.C₇H₁₅ - ; III-R= n.-C₈H₁₇ -; IV-R= n.C₉H₁₉; V-R= n.C₁₀H₂₁

Cədvəl 1.

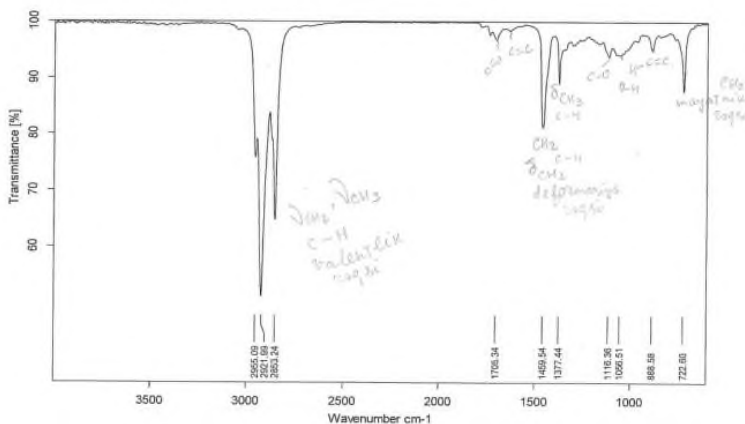
Sintez olunmuş di-n.alki-TsPD-lərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Birləşmələr	Mol.kütlə	n_D^{20}	d_4^{20}	Q.t, °C/mm c.s.	Çıxım, %
I	234	1.4310	0.7912	60-62/10	62.0
II	262	1.4390	0.7938	72-75 / 8	65.5
III	290	1.4573	0.8256	118-20 /15	66.2
IV	318	1.4590	0.8176	124-26 /15	68.4
V	346	1.4612	0.8340	132-34 /15	69.7

a)



b)



a) mol.nisbəti dien:spirt = 1 : 2 , reaksiya müddəti 3-4 saat

b) mol.nisbəti dien:spirt = 1 : 4 , reaksiya müddəti 6 saat

Şəkil 2-dən göründüyü kimi reaksiya üçün götürülmüş komponentlərin mol nisbəti dien:spirt = 1:2 və reaksiya müddəti 3-4 saat şəraitində məhsulun tərkibində götürülmüş spirt reaksiyaya tam girməmişdir. Ancaq mol nisbəti dien:spirt=1:4 və reaksiya müddəti 6 saat şəraitində C-alkilləşmə axıra qədər getmişdir. Bu nəticə şəkil 2 (b)-də hidroksil (-OH) qrupuna məxsus sahədə zolağın lıması ilə izah olunur.

TsPD-nin n-heptanolə alkilləşməsi misalında isə reaksiyanın kinetik parametrləri (cədvəl 2) tapılmışdır.

Cədvəl 2

TsPD-nin n-heptanolə alkilləşmə reaksiyasının kinetik parametrləri

Sürət əmsalı k , l/mol dəq	Temperatur, K			Aktivləşmə enerjisi E , (C/mol)	Ekspensial vurğu k_0 , l/mol dəq
	443	453	463		
k_1^I	0,00088	0,00128	0,0047	$0,756 \cdot 10^5$	$0,386 \cdot 10^6$
k_1^{II}	0,0035	0,0048	0,011	$0,636 \cdot 10^5$	$0,336 \cdot 10^5$
k_1^{III}	0,094	0,099	0,1	$0,447 \cdot 10^5$	$0,885 \cdot 10^3$
k_2	0,00055	0,0092	0,0625	$0,877 \cdot 10^5$	$0,422 \cdot 10^8$
k_2^I	0,0443	0,055	0,08	$0,757 \cdot 10^5$	$0,278 \cdot 10^7$
k_2^{II}	0,047	0,45	0,956	$0,860 \cdot 10^5$	$0,654 \cdot 10^8$

Beləliklə, daxil edilən dəyişkən parametrlərin hesablanmış optimal qiymətlərinin istifadəsi ilə kontrol eksperimentlə məqsədli məhsulun çıxımının $Y=73\%$ alınması ilə işlənmiş regression modelin yararlılığı müəyyənəşdirilmişdir.

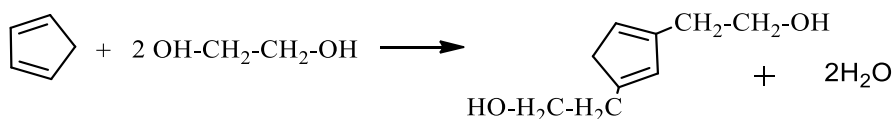
TsPD-nin ikiatomlu spirtlərlə C-alkilləşməsi ilə dihidroksi-alkil törəmələri-nin sintezi və tədqiqi. Tsiklopentadienin (TsPD) alifatik sırası ikiatomlu C_2 - C_4 spirtlərlə alkilləşmə reaksiyası həmçinin nano-ölçülü maqnezium oksidi ilə promotorlaşdırılmış qələvi tərkibli katalizatorun iştirakı ilə aparılmışdır.

Tsiklopentadienin alifatik spirtlərlə alkilləşdirilməsi reaksiyası dienlə spirtin müxtəlif nisbətlərində aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, dien:spirt = 1:1 götürülərkən, 4 saat müddətində

monohidroksialkiltsiklopentadienlər, həmin nisbətdə spirtin 2-3 dəfə artıq götürülməsi zamanı isə dihidroksialkil-tsiklopentadienlər alınır.

Dihidroksietil-, dihidroksipropil- və dihidroksibutil-TsPD-lərin sintezi həyata keçirilmiş və onların quruluşları İQ- və NMR-spektroskopiya üsulları ilə təyin edilmişdir. Həmin maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

İkiatomlu spirtlərlə alkilləşməyə misal olaraq etandiol-1,2 əsasında alkilləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə, spirt molekulunun həlqənin 1,3-vəziyyətinə birləşməsi ilə gedir:



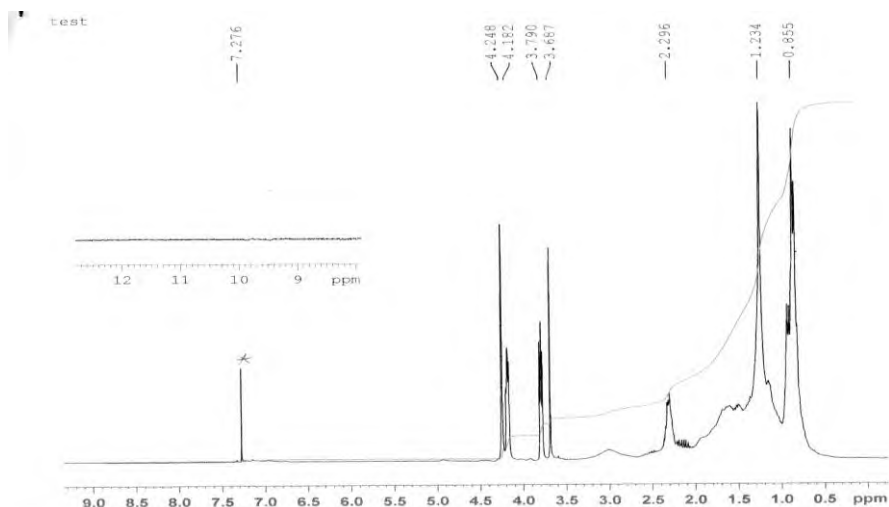
Sintez olunmuş di-hidroksi-alkil-TsPD-lərin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl. 3-də verilir.

Cədvəl 3

Mono- və di-hidroksialkil-tsiklopentadienlərin
fiziki-kimyəvi xassələri

Maddələr	T _q , °C/50 mm c.s.	M _r	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
Mono-hidroksietiltsiklopentadien	120-22/50	110	1,39 50	1,008 8
Di- hidroksietil-tsiklopentadien	148-50/50	154	1,42 50	0, 9850
Di-hidroksipropil-tsiklopentadien	153-55/50	182	1,44 35	0,987 5
Di- hidroksibutil-tsiklopentadien	165-68/50	210	1,47 50	0, 9820

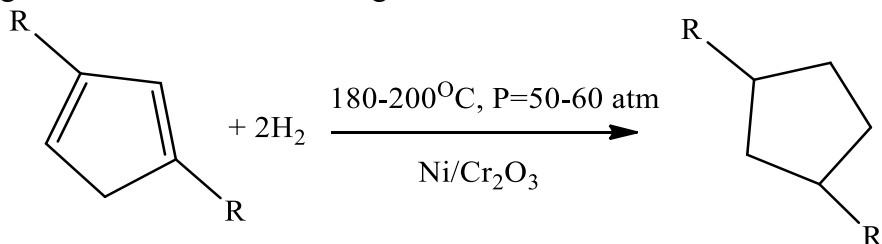
Tsiklopentadienin butandiol-1,4-lə alkilləşməsi ilə sintez olunmuş müvafiq di-hidroksibutil-TsPD-nin ¹H-NMR-spektri şəkil 3-də verilir



Şəkil 3. Di-hidroksi-butil -TsPD-nin ¹H-NMR spektri

TsPD-nin bir- və ikiatomlu spirtlərlə alkilləşdirilməsi ilə sintez olunan dialkil- və dihidroksialkil- törəmələrinin katalitik hidrogenləşdirilməsi ilə müvafiq tsiklopentanların alınması.

Bu sahədə aparılan tədqiqatların nəticələrinə görə yekun olaraq qeyd etmək lazımdır ki, TsPD-nin və onun törəmələrinin hidrogenləşdirilməsi reaksiyasında ən geniş işlənən katalizatorlar palladium və nikel birləşmələridir. Bunu nəzərə alaraq dissertasiyada dialkil- və dihidroksialkil-TsPD-lərin hidrogenləşdirilməsi üçün katalizator kimi nikel birləşməsindən (Ni/Cr₂O₃) istifadə olunmuşdur. Di-n-alkil-TsPD lərin hidrogenləşmə reaksiyası aşağıda göstərilən ümumi sxem üzrə gedir:

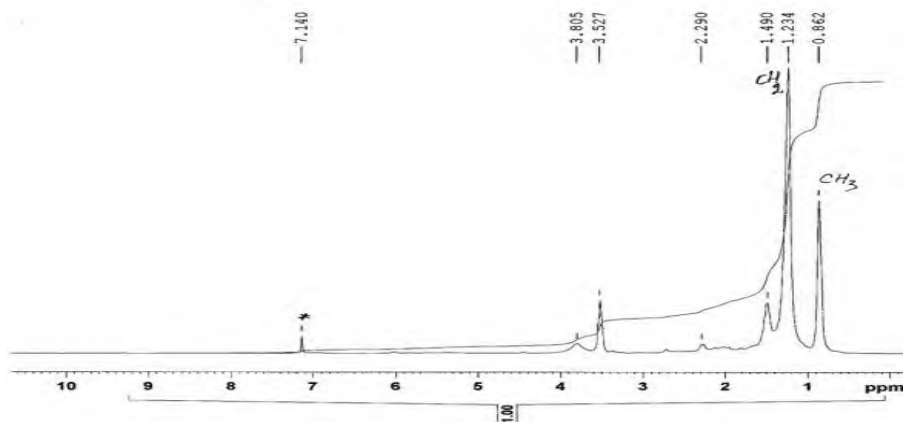


Dialkil-TsPD-lərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilərək cədvəl 4-də verilir.

Sintez olunmuş di-n.alkil-tsiklopentanların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

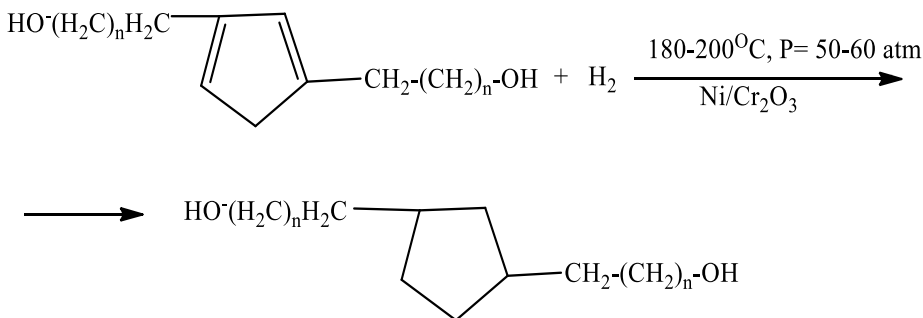
Maddələr	Mol.kütlə	n_D^{20}	d_4^{20}	Q.t. °C/15 mm c.s.
Di-heksiltsiklopentan	238	1.4110	0.7520	68-70
Di-heptiltsiklopentan	264	1.4190	0.7430	78-80
Di-okiltsiklopentan	292	1.4275	0.8045	120-125
Di-noniltsiklopentan	320	1.4380	0.8015	127-130
Didesiltsiklopentan	348	1.4410	0.8145	137-140

Hidrogenləşmədən alınan di-n.heksil- tsiklopentanların ^1H - NMR spektri müvafiq olaraq şəkil.4-də verilir.



Şəkil 4. Di-n.heksil- tsiklopentanının ^1H -NMR spektri

Alınmış dihidroksialkil-TsPD-lərin hidrogenləşməsi də həmçinin yuxarıda göstərilən katalizator və şəraitdə avtoklavda 6-8 saat müddətində aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



Burada $n = 2, 4$

Hidroksialkil-TsPD-lərin katalitik hidrogenləşdirilməsindən alınan müvafiq tsiklopentanların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5

Hidroksialkil-tsiklopentanların fiziki-kimyəvi xassələri

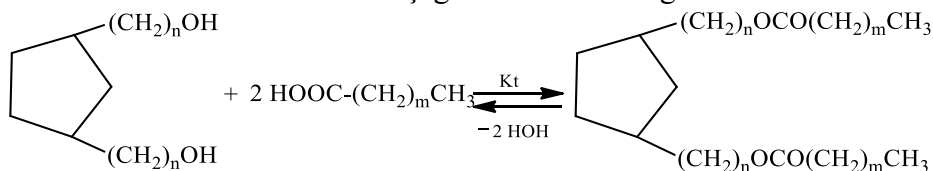
Maddələr	$T_{\text{qay.}}, ^\circ\text{C}$ 50mm c.s.	M_r	n_D^{20}	d_4^{20}
Mono-hidroksietiltsiklopentan	127-130	112	1,2850	0,8715
Di- hidroksietil-tsiklopentan	155-158	156	1,3050	0,8550
Di-hidroksipropil-tsiklopentan	160-164	184	1,3435	0,8855
Di- hidroksibutil-tsiklopentan	173-176	212	1,3845	0,8650

Di-hidroksi-alkiltsiklopentanların alifatik sırası birəsaslı turşularla mürəkkəb efirlərinin alınması.

Bu bölmədə tsiklopentan sırası birəsaslı karbon turşuları ilə efirlərin alınması, onların özlülük-temperatur xassələrinin öyrənilməsi və alınan nəticələrə görə sintetik sürtkü yağları üçün əsas kimi yararlılığının müəyyənləşdirilməsi dissertasiya işinin qarşısında başlıca məqsəd kimi qoyulmuşdur. Bunun üçün sintez olunmuş di-hidroksietil və di-hidroksi-butil-tsiklopentanların alifatik sırası birəsaslı $\text{C}_6\text{-C}_7$ karbon turşuları (kapron və enant turşuları) ilə mürəkkəb efirlərinin sintezi aparılmış, onların fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunaraq quruluşları İQ- və NMR-spektroskopiya üsulları ilə müəyyənləşdirilmişdir.

Di-hidroksialkil-tsiklopentanolun C_6-C_7 karbon turşuları (kapron və enant turşuları) ilə mürəkkəb diefirlərinin sintezinin həyata keçirilməsi üçün ilkin maddələrin mol nisbətləri onların quruluşlarına görə nəzərə alınmışdır. Katalizator kimi kationit KU-2.8-dən istifadə olunmuşdur. Reaksiya müddəti 4-6 saat, temperatur $180-200^{\circ}C$ götürülmüşdür.

Di-hidroksietil-tsiklopentanolun kapron və enant turşuları ilə mürəkkəb diefirlərinin sintezi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Burada $n = 2$ və 4 ; $m = 4$ və 5

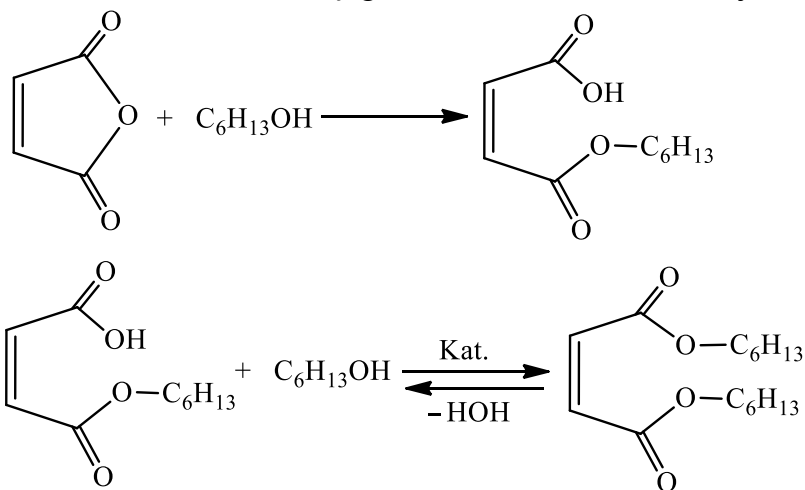
Di-hidroksibutil-tsiklopentanolun kapron turşusu ilə mürəkkəb diefirinin ^1H -NMR və ^{13}C -NMR spektri müəyyən edilən kimyəvi sürüşmələr cədvəl 6-də verilir.

Cədvəl 6

Dibutilsiklopentan-1,3-(bis)diheksanoatın ^1H -NMR və ^{13}C -NMR spektrlərində kimyəvi sürüşmələr, ppm-lə

	^1H -NMR	^{13}C - NMR
	CH_3 —0,90	CH_3 —14,0
	CH_2 (turşu radikalında) 1,31; 1,29; 1,64; 2,32	CH_2 (turşu radikalında)-22,4; 31,2; 31,2; 33,9
	CH_2 (tsiklin radikalında)-1,25; 1,25; 1,57; 4,13	CH_2 (tsiklin radikalında)-33,0; 21,7; 29,2; 65,2
	CH_2 (tsikldə 2 vəz.-də)- 1,89; 2,13	CH_2 (tsikldə 2 vəz.-də)-37,1; 37,1
	CH_2 (tsikldə 4,5.vəz.)- 1,35; 1,60	CH_2 (tsikldə 4,5.vəz.)-29,2; 29,2
	CH -1,50; 1,50	CH -32,1; 32,1

Malein turşusunun və sis-1,4-butendiol efirlərinin tsiklopentadienlə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq bitsiklik adduktların alınması. İlk olaraq malein turşusunun n.heksanol və n.heptanol ilə mürəkkəb efirləri alınaraq TsPD ilə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq bitsiklik (norbornen sırası) mürəkkəb efirlər alınmışdır. Reaksiya malein anhidridi əsasında aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilir:



Reaksiyanın aparılması üçün reaksiya kolbasına komponentlərin mol nisbəti 1:2 ilə malein anhidridinin və spirtinin miqdarları yerləşdirilərək 2 saat müddətində, otaq temperaturunda qarışdırılır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu reaksiya dien sintezinin təbiətinə uyğun olaraq ekzotermik reaksiyalardan biridir. Ona görə də qarışıq əsas etibarilə otaq temperaturunda 2 saat müddətində qarışdırıldıqdan sonra reaksiyanın temperaturunu 40-60°C-ə qədər qaldırmaqla yenə 2 saat davam etdirilmişdir.

Cədvəl 7-də temperaturun mono-n-heksilmaleinatın çıxımına təsiri (reaksiya müddəti 6 saatdır) öyrənilmişdir.

Cədvəl 7

Temperaturun mono-n-heksilmaleinatın çıxımına təsiri
(reaksiya müddəti 6 saatdır).

Temperatur, °C	Çıxım, % küt./q.
70	72/85,0
90	70,5/84,21
110	67,5/80,62

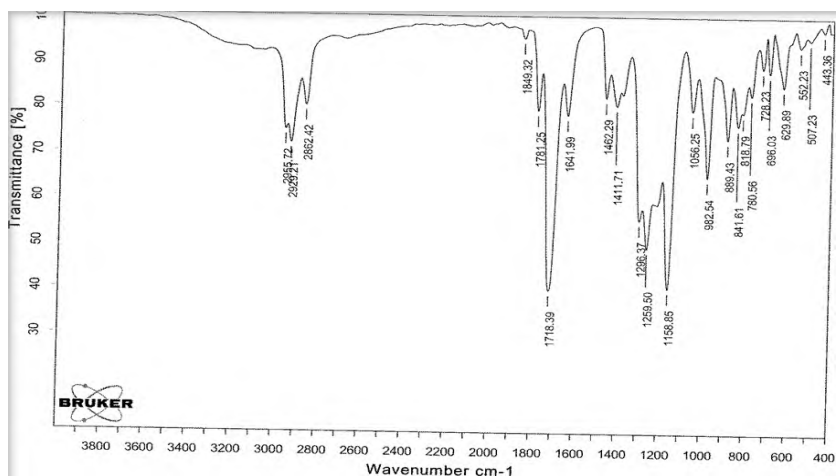
Cədvəl 7-dən göründüyü kimi, sabit reaksiya müddətində temperaturun artması zamanı çıxım bir qədər azalır. Sonra sabit optimal temperaturda (70°C) reaksiya müddətinin çıxıma təsiri öyrənilmişdir. Maksimal reaksiya müddəti 6 saat olmuşdur. Hər iki saatdan reaksiyadan nümunələr götürülüb, fiziki-kimyəvi göstəriciləri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədv.8-də verilib. Məqsədli məhsulun çıxımı zamandan asılı olaraq monoton artmışdır (2 saatdan sonra) 45% (4 saatdan sonra) – 63 %, (6 saat müddətində) 72 %-ə qədər olmuşdur. Efirləşmə reaksiyasının fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 8-də verilmişdir.

Cədvəl 8

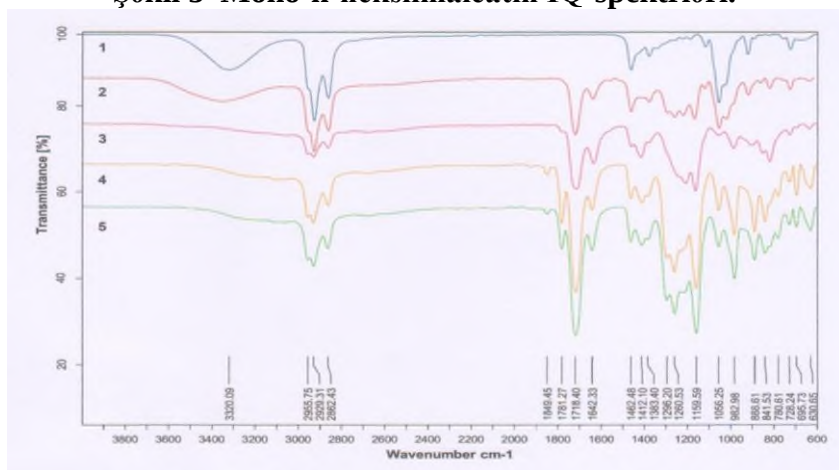
Efirləşmə reaksiyasının fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Göstərici-lərin adı	Cihazın adı	Üsul	Nümunələr			
			İlkin reaksiya qarışığı	2 saatdan sonra	4 saatdan sonra	6 saatdan sonra
Sıxlıq, q/sm ³ , 20°C	DMA 4500 M	ASTM D5002	0.8643	1.0567	1.0619	1.0576
Turşu ədədi mgKOH/q	По методу ке	ГОСТ 5985-79	68.28	365,87	376,23	387.20

Mono-n-heksilmaleinatdan quruluşu və 2-6 saat ərzində gedən reaksiya zamanı funksional qrupların dəyişmə intensivliyi İQ-spektroskopiya (şəkil 5) və NMR metodu ilə öyrənilmişdir.

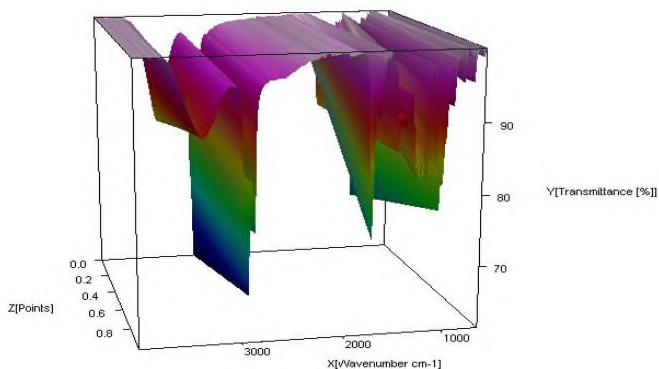


Şəkil 5 Mono-n-heksilmaleatın İQ-spektrləri.



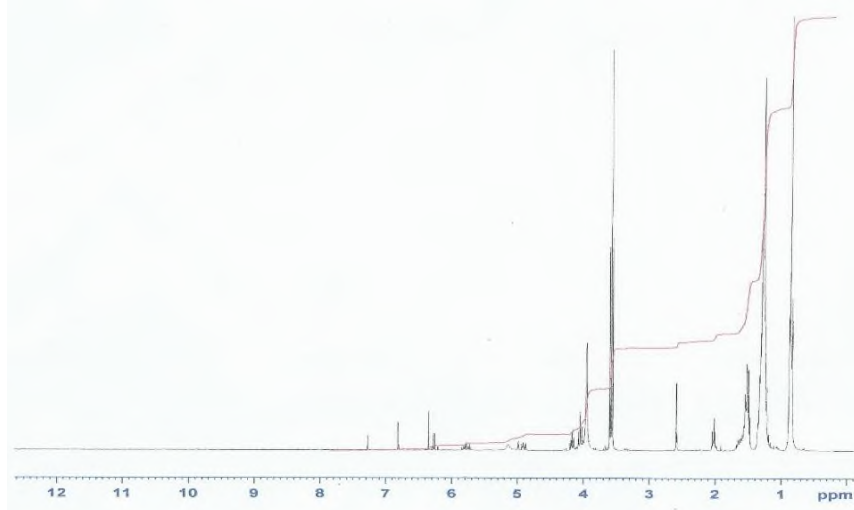
Şəkil 6 İQ-spektrlər: 1- n-heksil spirti; 2- ilkin reaksiya qarışığı, 3-5 reaksiya məhsulları

Hər iki saatdan bir reaksiya mühitindən götürülmüş nümunələrin spektrlərindən görünür ki, ilkin spirtin OH-qrupunun udma zolağının 3320 sm^{-1} (şəkil 6) intensivliyi zamandan asılı olaraq müntəzəm azalır. Diefirlərin alınması prosesi isə katalizatorun iştirakı ilə həyata keçirilmiş və 70% ətrafında çıxım ilə alınmışdır. Həmin diefirlərin TsPD ilə dien sintezi vasitəsilə adduktları alınmışdır.



Şəkil 7 Mono-n-heksilmaleinatın 2-6 saat ərzində çəkilmiş İQ-spektrlərinin 3D görünüşü

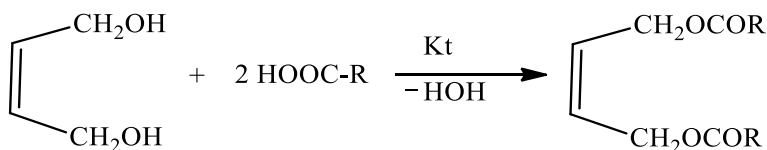
Birləşmənin NMR ^1H - və ^{13}C -NMR spektrləri BrukerWP-300 (300 MH) spektrometri ilə 25°C -də çəkilib. Daxili standart kimi tetrametilsilan (TMS), həlledici kimi CDCl_3 , ölçmə dəqiqliyi $\delta + 0.05$ m.p. Nəticələr uyğun olaraq şəkil 8-də verilmişdir.



Şəkil 8 Mono-n-heksilmaleinatın ^1H NMR-spektrləri sis-1,4-Butendiolun n-heksil- və n-heptil efirlərinin alınması.

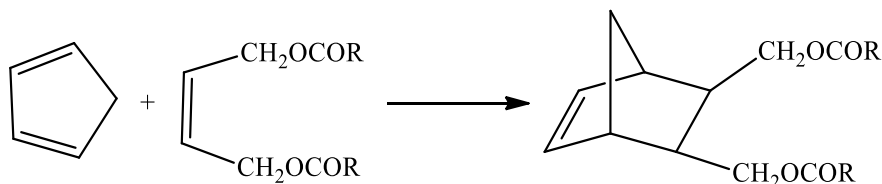
Sis-1,4-Butendiolun n-heksil- və n-heptil efirlərinin alınmasında məqsəd, sis-buten-diol-1,4-ün göstərilən spirtlərlə efirlərinin TsPD-lə dien sintezi əsasında alınan bitsiklik efirlərin quruluşlarında radikalların tərkibində olan CH₂ qruplarının sayının dəyişməsi ilə xassələri arasında korrelyasiyasının öyrənilməsi dissertasiya işində qarşıya qoyulmuşdur.

Bunun üçün əvvəlcə sis-butendiol-1,4-ün n-kapron və n-enant turşuları ilə bis-efirlərinin alınması aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilmişdir:



Burada R = -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ və -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃

Həmin efirlərin ayrı-ayrılıqda TsPD ilə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında adduktları aşağıdakı reaksiya üzrə alınmışdır:



Burada R = -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ və -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃

Sintez olunmuş bitsiklik efirlərin (bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diheksanoatın və bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diheptanoatın) fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur:

Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diheksanoat - Mol.kütləsi = 320

Q.t. = 158-164/ 30 mm c.s.; $n_D^{20}=1,5275$; $d_4^{20}=0,9745$;

Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diheptanoat - Mol.kütləsi = 348;

Q.t. = 167-170/ 30 mm c.s.; $n_D^{20}=1,5486$; $d_4^{20}=0,9875$.

Sintez olunmuş alkil-tsiklopentanların, tsiklopentan, norbornen sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələrinin tədqiqi.

Di-, tri-, polialkiltsiklopentanlar, mono-, di- hidroksi-alkiltsiklopentanlar, eyni zamanda bitsiklik diolların mürəkkəb efirləri yüksək özlülük indeksinə malik sürtkü yağları üçün əvəzsiz komponentlərdir.

Bu yarımbölmədə, sintez olunmuş malein turşusunun diheksil efirinin və sis-buten-diol-1,4-ün TsPD ilə dien sintezi üzrə kondensasiyası ilə müvafiq norbornen sırası bis-mürəkkəb efirlərinin özlülük-temperatur xassələrinin tədqiqi üzrə nəticələr verilmişdir.

Ümumiyyətlə dissertasiya işində sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi sintez olunmuş birləşmələr aşağıdakı qruplara ayrılır :

1. Alkil- törəməli tsiklopentanlar (alkil radikalı C_6-C_{10}) ;
2. Tsiklopentan sırası mürəkkəb efirlər (bu sırada di-n.etil- və di-n.butil- tsiklopentanın 1,3-vəziyyətdə bis- diheksanoat və bis-diheptanoat efirləridir);
3. Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis-di-n-alkil efirləri (burada norbornen-2-nin kapron və enant turşuları ilə efirləri nəzərdə tutulur).

Özlülük indeksinin hesablanması ГОСТ 25371-97-ə görə aparılır. Sınaqdan keçirilən yağın özlülük-temperatur əyrisi etalon yağının əyriləri arasında yerləşir və onun yerinə görə özlülük indeksi haqqında fikir söylənilir. Yuxarıda göstərilən ГОСТ-a görə özlülük indeksi (Öİ) praktiki olaraq hesablama yolu ilə təyin edilmişdir:

Alkil-tsiklopentanların özlülük-temperatur xassələrinin təyin olunmasının nəticələri cədvəl 9-da verilir.

Cədvəl 9-dan göründüyü kimi 1,3-di-n.alkil-tsiklopentanlar əlverişli özlülük-temperatur xassələrinə malik olmaları sübut edilərək bu birləşmələr sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə olunur.

Cədvəl 9

Di-n.alkil-tsiklopentanların özlülük-temperatur xassələri

Birləşmənin adı	Kinem. özlülük, mm ² /san		Özlülük indeksi	Donma temp., °C
	100	50		
1,3-di-n.heksil-tsiklopentan	2,20	4,6	126	-55
1,3-di- n.oktiltsiklopentan	2,0	5,31	159	-60
1,3-di-n.desiltsiklopentan (93%)+tri-n.desitsiklopentan (7,0 %)	2,15	5,82	136	-45

Tsiklopentan sırası mürəkkəb efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 10-də, özlülük-temperatur xassələri isə cədvəl 11-də verilir.

Cədvəl 10

Tsiklopentan sırası mürəkkəb efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri

Maddələr	T _q , °C/ 15 mm c.s.	M _r	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
Tsiklopentan-1,3-dietilheksanoat	188-190	156	1,4020	0,8850
Tsiklopentan-1,3-dietilheptanoat	195-198	212	1,4045	0,9050
Tsiklopentan-1,3-dibutilheksanoat	205-207	156	1,4055	0,9080
Tsiklopentan-1,3-dibutilheptanoat	210-213	212	1,4070	0,9145

Alınan nəticəyə əsaslanaraq həmin mürəkkəb efirlərdən (Tsiklopentan-1,3-dibutil)-heksanoat (I) və heptanoat (2) efirlərini aşağı özlülüklü sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə etmək olar. Həmin efirlərin əlavəsi ilə “Alkilbenzol” (AB) və “Poli-α-olefin” (POY) yağları əsasında kompozisiyalar yaradılaraq nəticələr cədvəl 12-də verilmişdir.

Cədvəl 11

Tsiklopentan sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələri

Birləşmənin adı	Kinem. özlülük, mm ² /san		Özlülük indeksi	Donma temp., °C
Tsiklopentan-1,3-dietilheksanoat	2,35/100	7,40/40	125	-62
Tsiklopentan-1,3- dietilheptanoat	2,45/100	8.20/40	121	-60
Tsiklopentan-1,3 dibutilheksanoat	2,70/100	9,20/40	138	-60
Tsiklopentan-1,3- dibutilheptanoat	2,80/100	9.70/40	140	-58

Kompozisiyalar yaradılması üçün həmin yağlarla efirlər 80:20 nisbətində götürülərək özlülük-temperatur xassələri təyin olunmuşdur. Cədvəl 12-dən göründüyü kimi, həmin efirlərin əlavəsi ilə “AB” və “POY” yağının ilkin xassələrinin xeyli yaxşılaşma halları baş verir: özlülük indeksləri efir (I)-in əlavəsi ilə müvafiq olaraq 126 və 121-dən 130 və 136-a qədər, efir (II)-nin əlavəsi ilə isə 134-ə qədər qalxır. Hər iki yağın donma temperaturları isə efir (I)-in əlavəsi ilə mənfi 46 və mənfi 52-dən müvafiq olaraq mənfi 50 və mənfi 56-ya qədər aşağı düşür.

Beləliklə, bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis-mürəkkəb efirlərin əlverişli özlülük-temperatur xassələrinə malik olmaları sübut edilərək bu birləşmələr sintetik sürtkü yağlarına komponent kimi tövsiyə olunur. Eləcə də bu birləşmələr mineral yağlara da onların özlülük indekslərinin artırılması məqsədi ilə əlavə oluna bilər.

Cədvəl 12

Heksanoat (efir I) və -heptanoat (efir II) əlavəsi ilə Alkilbenzol(AB) və Poli- α -olefinlər (POY) əsasında kompozisiyaların hazırlanması və tədqiqinin nəticələri

İlkin maddələrin və kompozisiyaların tərkibi	Kinem. özlülük, mm ² /san		Özlülük indeksi, Öİ	Donma tempera- turu, °C
	100 °C	40 °C		
İlkin maddələrin xarakteristikaları				
Efir I	2,70	9,20	138	-60
Efir II	2,80	9,70	140	-58
AB	12,39	54,12	126	-46
POY	9,92	44,32	121	-52
Hazırlanmış kompozisiyaların xarakteristikaları				
AB + efir I (80 : 20)	10,90	49,23	130	-50
POY + efir I (80 : 20)	8,68	45,32	136	-56
AB + efir II (80 : 20)	11,40	52,10	134	-49
POY + efir II (80 + 20)	8,72	47,16	134	-54

Norbornen sırası mürəkkəb efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri və özlülük- temperatur xassələri tapılaraq müvafiq olaraq cədvəl 13 və cədvəl 14-də verilir.

Cədvəl 13

Norbornen sırası mürəkkəb efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmənin adı	$T_q, ^\circ\text{C}/$ 15mm c.s.	M_r	n_D^{20}	d_4^{20}
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-di-n.heksanoat	212-215	322	1,4556	0,9600
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-di-n.heptanoat	220-222	336	1,4580	0,9665
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heksanoat	225-228	336	1,4725	0,9825
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heptanoat	238-240	350	1,4768	0,9810

Cədvəl 14

Norbornen sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələri

Birləşmənin adı	Kinem. özlülük, mm^2/san		Özlülük indeksi	Donma temp., $^\circ\text{C}$
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-di-n.heksanoat	2,50/100	9,06/40	130	-55
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-di-n.heptanoat	2,60/100	9,0/40	~135	-55
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heksanoat	2,80/100	9,70/40	140	-58
Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heptanoat	2,90/100	10,2/40	142	-60

Beləliklə, bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis-mürəkkəb efirlərin əlverişli özlülük-temperatur xassələrinə malik olmaları sübut edilərək bu birləşmələr sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə olunur. Bundan əlavə bu birləşmələr mineral yağlara da onların özlülük indekslərinin artırılması məqsədi ilə əlavə oluna bilər.

NƏTİCƏLƏR

1. Nano-ölçülü MgO ilə promotorlaşdırılmış əsasi xassəli katalizator iştirakında alifatik sırası biratomlu C₆-C₁₀ və ikiatomlu C₂-C₄ spirtlərlə tsiklopentadienin əvəzetmə istiqamətli C-alkilləşmə reaksiyaları öyrənilmişdir. Bu reaksiya nəticəsində alınan alkil həmçinin hidroksialkiltsiklopentadienlər hər şeydən əvvəl sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə olunan aparat və cihazlarda işlədilən sintetik sürtkü yağlarının alınması üçün yararlı komponentlər kimi müəyyənləşdirilmişdir (1,8).
2. Tsiklopentadienin alifatik sırası biratomlu spirtlərlə alkilləşmə reaksiyası temperaturdan və vaxtdan asılı olaraq aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, di-n.alkiltsiklopentadienlərin çıxımı 6 saat müddətində və 200⁰C temperaturda 67,2 % təşkil edir. Tsiklopentadienin həmin spirtlərlə alkilləşdirilməsi reaksiyası dienlə spirtin müxtəlif nisbətlərində aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, dien:spirt=1:10 götürülərkən, 4 saat müddətində dialkil-TsPD ilə yanaşı 7,2 % trialkil-TsPD də alınır (1,3,5).
3. Sintez olunmuş di-n.alkil-tsiklopentadienlərin hidrogenləşdirilməsi ilə alınan di-n.alkiltsiklopentanların özlülük indekslərinin 124-159, donma temperaturlarının isə mənfi 55-60⁰C həddlərində olması müəyyənləşdirilmiş, quruluşları İQ-, NMR-spektroskopiya və fiziki-kimyəvi üsullarla təyin olunmuşdur (5,6,7).
4. Tsiklopentadienin etandiol-1,2 və butandiol-1,4 ilə alkilləşmə reaksiyası temperaturdan və vaxtdan asılı olaraq, komponentlərin reaksiya mühitinə verilməsində yeni yanaşma ilə aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, mono-hidroksialkil-tsiklopentadienlərin çıxımı 4-6 saat müddətində və 180⁰C temperaturda 95,5 % təşkil edir. Dihidroksi-n.alkil-tsiklopentadienlərin alifatik sırası karbon turşuları (kapron və enant turşuları) ilə mürəkkəb efirlərinin alınması reaksiyaları həyata keçirilmiş və 90-92 % çıxımla müvafiq efirlər alınmışdır. Sintez olunmuş mono- və dihidroksi alkil-tsiklopentadienlərin fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmiş və struktur quruluşları müasir optiki üsulların (İQ- və NMR-spektroskopiya) vasitəsilə müəyyənləşdirilmişdir (16).

5. Malein anhidridinin n.heksanol və n.heptanolla bis-diefirləri alınaraq tsiklopentadienlə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq efirləri alınmış və tədqiq olunmuşdur. Reaksiya 180°C temperaturda və 6-8 saat müddətində avtoklavda həyata keçirilmişdir (2,10).

6. Malein turşusunun və sis-1,4-butendiolun mürəkkəb efirlərinin tsiklopentadienlə [4+2]-tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında müvafiq bitsiklik adduktların (norbornen- di-heksanoat və di-heptanoatların, həmçinin norbornen-di-metilen-heksanoat və heptanoatların) alınması reaksiyaları həyata keçirilərək yüksək çıxımla (98,0%) müvafiq efirlər alınmışdır (21).

7. Sintez olunmuş tsiklopentan, norbornen sırası mürəkkəb efirlərin özlülük-temperatur xassələrinin tədqiqi aparılaraq onların tətbiq istiqamətləri üçün tövsiyələr verilmişdir. Bu istiqamətlə tədqiqatların nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, hidroksialkil-tsiklopentanların mürəkkəb efirlərinin (tsiklopentan-1,3-dietil-n.heksanoat, tsiklopentan-1,3-di-n.heptanoat, tsiklopentan-1,3-dibutil-n.heksanoat və tsiklopentan-1,3-dibutil-n.heptanoat) özlülük indeksləri 121-140, donma temperaturları isə mənfi 58-62°C ətrafındadır. Norbornen sırası mürəkkəb efirlərin (Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-di-n.heksanoat, bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3 di-n.heptanoat, bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heksanoat və bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-metilen-di-n.heptanoat) özlülük indeksləri 130-142, donma temperaturları isə mənfi 55-60°C təşkil edir (22).

8. Beləliklə, bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis-mürəkkəb efirlərin əlverişli özlülük- temperatur xassələrinə malik olmaları sübut edilərək həmin birləşmələr sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə olunmuşdur. Bundan əlavə bu birləşmələr mineral yağlara da onların özlülük indekslərinin artırılması məqsədi ilə əlavə oluna bilər. (21,22)

9. Mürəkkəb efirlərdən (Tsiklopentan-1,3-dibutil)-heksanoat(I) və heptanoat (2) efirlərini aşağı özlülüklü sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə etmək olar.

10. Həmin efirlərin əlavəsi ilə “Alkilbenzol” (AB) və “Poli- α -olefin”

(POY) məlum sintetik yağları əsasında kompozisiyalar yaradılaraq müəyyən olunmuşdur ki, “AB” və “POY” yağlarının ilkin xasssələrinin xeyli yaxşılaşma halları baş verir: özlülük indeksləri efir (I)-in əlavəsi ilə müvafiq olaraq 126 və 121-dən 130 və 136 –a qədər, efir (II)-nin əlavəsi ilə isə 134-ə qədər qalxır. Hər iki yağın donma temperaturları isə efir (I)-in əlavəsi ilə mənfi 46 və mənfi 52-dən müvafiq olaraq mənfi 50 və mənfi 56-ya qədər aşağı düşür. Donma temperaturların dəyişməsi efir (II)-nin əlavəsi ilə mənfi 49 və mənfi 56-a qədər aşağı düşür

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Гасанов, А.Г. Изучение реакции алкилирования циклопентадиена алифатическими спиртами ряда C₇-C₁₀ / А.Г.Гасанов, А.Г.Азизов, А.М.Мамедова, Н.С.Гусейнов, И.Г.Аюбов // Азерб. Хим.Журнал. – 2013. - № 4, - с 106-109.
2. Гасанов, А.Г. Современное состояние исследований в области синтеза и применения полиалкилциклопентадиенов /А.Г.Гасанов, А.Г.Азизов, А.М.Мамедова, Н.С.Гусейнов, И.Г.Аюбов // Процессвы нефтехимии и нефтепереработки. – 2013. – Т. 14, № 2, - с. 103-115
3. Мамедова, А.М. Спирты как агенты алкилирования ароматических и псевдоароматических соединений // Gənc alimlərin əsərləri. – 2013. – № 7, - с. 117-123
4. Мамедова, А.М Изучение реакции алкилирования циклопентадиена н-гептанолом // Gənc alimlərin əsərləri. – 2014. - № 9, -с. 16-21
5. Гасанов, А.Г. Мамедова, А.М., Аюбов, И.Г., Гусейнов, Н.С. К вопросу о получении новых синтетических масел // 1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists «The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences», - г. Баку, 15-16 октября, - 2014, -с. 422-424
6. Гасанов, А.Г., Мамедова, А.М., Гусейнов, Н.С., Аюбов, И.Г. Синтоны для синтетических смазочных масел на основе

циклопентадиена и алифатических спиртов ряда C_6-C_{10} / Материалы XI-ой Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, - Звенигород, - 16-19 сентября - Россия, - 2015. – с. 125

7.Gasanov, A.G. Synthesis of perspective hydrocarbons for synthetic lubricants with a high viscosity characteristic / A.G.Gasanov, A.M.Memmedova, A.G.Azizov, I.G.Ayyubov, S.R.Khalilova // International Journal of Emerging Engineering Research and Technology. – 2015. – V. 3, № 11, - p. 92-96

8.Гасанов, А.Г. Синтез и свойства ди-н-гексилциклопентана / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, Н.С.Гусейнов, И.Г.Аюбов // Gənc alimlərin əsərləri. – 2015. - № 12. - с. 40-43

9.Гасанов, А.Г., Мамедова, А.М., Халилова, С.Р., Мамедова, И.М., Аюбов, И.Г. Ди-н-гексилциклопентан как пригодный компонент для синтетических масел // Gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq elmi konfransı (Qafqaz Universiteti). - 29-30 aprel, - 2016, - s.197-200

10.Гасанов, А.Г. Кинетические закономерности и механизм реакции алкилирования циклопентадиена н-гептанолом / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, И.Г.Аюбов, Р.П.Джафаров, С.Т.Алиева // Химический журнал Казахстана. – 2017. - № 3. - с. 331-336

11.Гасанов, А.Г. Получение синтонов для синтетических масел с высокими вязкостными характеристиками / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, А.Г.Азизов, И.Г.Аюбов // Химия и технология топлив и масел. – 2017. - № 1, - с 9-11

12.Гасанов, А.Г. Современное состояние исследований в области применения синтетических циклопентановых масел / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, И.Г.Аюбов // Химический журнал Казахстана. – 2017. - № 3. - с. 216-224

13.Gasanov, A.G. Synthesis and characterization of di-n.hexylcyclopentane / A.G.Gasanov, A.M.Memmedova, S.T.Aliyeva, A.G.Azizov, I.G.Ayyubov, S.R.Khalilova // International Journal of Scientific Engineering and Applied Science. – 2016. V. 2, № 2, - p. 335-337

14. Гасанов, А.Г., Мамедова, А.М., Алиева, С.Т., Аюбов, И.Г., Мамедова, И.М. К механизму реакции алкилирования цикlopentadiена одноатомными спиртами в присутствии щелочного катализатора // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции. «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посв. 100-летию юбилею акад. Б.К.Зейналова, - Баку, - ИНХП, - 29-30 июня, - 2017, - с. 171
15. Гасанов, А.Г. Оптимизация процесса каталитического алкилирования цикlopentadiена н-гептиловым спиртом / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, Р.П.Джафаров, И.Г.Аюбов // Мир нефтепродуктов. -, 2017, № 8. - с. 20-24
16. Гасанов, А.Г. Алкилирование цикlopentadiена двухатомными спиртами / А.Г.Гасанов, А.М.Мамедова, И.Г.Аюбов // Химический журнал Казахстана. - 2017, № 4, - с. 174-180
17. Гасанов, А.Г. Способ получения алкилированных цикlopentadiенов Евразийский патент № 027774 / Азизов А.Г., Гусейнов Н.С., Аюбов И.Г., Мамедова А.М., - 2017
18. Гасанов, А.Г. Synthesis of dihydroxyalkylcyclopentadienes / А.Г.Гасанов, С.Т.Алиева, А.М.Мамедова, И.Г.Аюбов, И.М.Мамедова // Химический журнал Казахстана. – 2018. - № 1, - с. 59-66
19. Гасанов, А.Г., Аюбов, И.Г., Мамедова, А.М., Халилова, С.Р., Алиева, С.Т., Мамедова, И.М. Novel synthetic hydrocarbon oils based on di-n-alkylcyclopentanes // International conference dedicated to 110-th anniversary of academician V.S.Aliyev, - Баку, -ИНХП, - 2-3 октября, - 2018. – с. 61
20. Гасанов, А.Г., Аюбов, И.Г., Мамедова, А.М., Гурбанова, М.М., Гасанова, Г.Д., Мамедова, И.М. Investigation of viscosity-temperature properties of di-n-alkylcyclopentanes // International conference dedicated to 110-th anniversary of academician V.S.Aliyev, - Баку, -ИНХП, - 2-3 октября, - 2018. – с.142
21. Gasanov, A.G. Preparation of cyclopentadiene adduct with mono-n-hexyl maleinate on [4+2]-cycloaddition reaction and investigation

of its viscosity-temperature properties / A.G.Gasanov, A.M.Memmedova, L.I.Aliyeva, I.G.Ayyubov, B.M.Aliyev, N.R.Dadasheva // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2019. – № 2. – p. 157-167

22.Гасанов, А.Г., Мамедова, А.М., Аюбов, И.Г., Гурбанова, Ф.С. Моно-гексилмалеинат в реакции [4+2]-циклоприсоединения к циклопентадиену // АМЕА НКРİ-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans, - Bakı. – 2-4 октябрия, - 2019. – s. 135

Dissertasiyanın müdafiəsi 24.09.2021-ci il tarixində saat 10.00-da AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı şəhəri, Xocalı pt., 30

Dissertasiya ilə AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun Kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın electron versiyaları AMEA NKPI-nin rəsmi internet saytında (<http://www.nkpi.az>) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 08.07.2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 02.07.2021-ci il

Kağızın formatı: 60x90 1/16

Həcmi: 39.997

Tiraj: 100