

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

METALLARIN(Fe(II), Fe(III),Co,Zn, Cu(II)), BENZOY, 1,2-, 1,4-BENZOLDİKARBON VƏ 1,2,4,5-BENZOL- TETRAKARBON TURŞULARI İLƏ KOORDİNASİON BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ, QURULUŞ-KİMYƏVİ TƏDQIQI VƏ TƏTBİQİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Firuzə Bəhram qızı Əliyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi ADNSU-nun nəzdində fəaliyyət göstərən “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” ETİ-da yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, dosent
Bəybala Tacı oğlu Usubaliyev

kimya elmləri doktoru, dosent
Mina Kərim qızı Munşiyeva

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Özbək Misirxan oğlu Əliyev
kimya elmləri doktoru, professor
Elman Məhəmməd oğlu Mövsümov
kimya elmləri doktoru, dosent
Nağı İbrahim oğlu Yaqubov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurası



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Makroskopik məsaməli, yaxud kanal quruluşa malik supramolekulyar materialların konstruksiyası, yəni nəzərdə tutulan quruluşa əldə edilməsi aktual və qeyri-adi tədqiqat sahəsidir. Belə materiallar neft-kimya sənayesində, ətraf mühitin zərərli maddələrdən təmizlənməsində, yəni ekoloji problemlərin həllində, karbohidrogenlərin selektiv olaraq fraksiyalarına ayrılmasında, saf n-parafin və olefinlərin alınmasında, karbohidrogenlərin işlənməsi zamanı, neftin deparafinləşdirilməsində, doymamış birləşmələrin bir-birindən ayrılmasında, rasemat və optiki izomerlərin ayrılmasında və s. öz tətbiq sahəsini tapa bilər.

Hal-hazırda yuxarıda adı çəkilən sahələrdə mikroməsaməli quruluşa malik, termiki cəhətdən davamlı, həmçinin məlum sintetik yolla molekulyar qəfəslərinin ölçülərinin dəyişdirilməsi mümkün olan SiO_2 və alüminium silikatlar daha geniş tətbiq olunmaqdadır. Təəssüf ki, maddənin təşkil olunduğu blokların çox sadə təbiətinin olması səbəbiylə, bu metod makroməsaməli quruluşa malik universal materialların alınmasına imkan vermir.

Aparılmış tədqiqatlar onu göstərir ki, makroskopik məsaməli, yəni kanal quruluşlu supramolekulyar materialları qeyri-üzvi kompleks birləşmələr əsasında almaq olar.

Nanoquruluşlu kompleks birləşmələrin nəzərdə tutulan quruluşa alınmasında liqand əsas rol oynayır, belə ki, əgər liqand kifayət qədər böyükdürsə, maddələr arasında metal mərkəzlər üzrə boşluqlar əmələ gəlir, ona görə də burada liqandın seçimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə liqandlar kimi çoxəsaslı aromatik turşular, xüsusən ftal, tereftal və piromellit turşuları götürülə bilər. Bu turşular kifayət qədər uzunluğa və möhkəmliyə malik olub, metallarla kanal və laylı quruluşlu polimerlər əmələ gətirir. Belə supramolekulyar quruluşlar özləri də kompleks polimerlərin əsasında çox sayda başqa nanoquruluşlar və ya supramolekulyar quruluşlar əmələ gətirir. Sonuncular isə öz növbəsində, özlərinin qeyri-adi xassələri və perspektiv tətbiq sahələri ilə fərqlənən nanomaterialların əldə edilməsinə və nanotexnologiyanın inkişafına gətirib çıxarır.

Beləliklə, təqdim olunan tədqiqat işi çoxəsaslıturşulardan, xüsusən, o-, p-ftal və 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşularından metal kompleks birləşmələrin alınmasına həsr olunub.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Ftal, tereftal və piromellit kimi çoxəsaslı aromatik karbon turşularının metallarla kompleks əmələgətirməsinin tədqiq olunması.

Qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı mərhələlər yerinə yetirilməlidir:

- Zəif turş mühitdə benzoy, ftal və tereftal turşuları ilə dəmir (II) və dəmir (III)-ün supramolekulyar birləşmələrinin alınması;

- Zəif turş mühitdə 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşusu ilə kobalt, sink, mis, dəmir (II) və dəmir (III)-ün supramolekulyar birləşmələrinin alınması;

- Alınmış maddələrin quruluş, fiziki-kimyəvi tədqiqi;

- Alınmış maddələrin termiki parçalanma prosesinin öyrənilməsi;

- Ağır neftin reoloji xassələrinin yaxşılaşdırılması üçün nanoquruluşlu kompleks birləşmələrin tətbiqi;

Tədqiqatın metodları. Elmi müddəalara və elmi nəticələrə dayanan tədqiqi nəticələrin doğruluğu element,(CarloERBA markalı CHNSO<<F>> analizatorunda qaz xromatoqrafiyası metodu) rentgenfaza (Commander Sample İD (Coupled Two Thet/Thete WL./1.54060), İQ-spektroskopik (SPECORD-M80 400-4000cm⁻¹), termoqrafik (NETZCH STA449F3A-0836M), elektron mikroskopik (Carel Zeiss Siqma markalı skanedici elektron mikroskop SEM) analizlərinin müasir fiziki-kimyəvi metodlarının və eləcə də, sıxlığın (ГОСТ3900-85), kinematik özlülüyn (ГОСТ 33-2000), doymuş buxar təzyiqinin (ГОСТ 1756), asfalt qətran maddələrin (ГОСТ 11858), parafinin (ГОСТ 11851-85 neft) və digər neft və neft məhsullarının miqdarının müəyyən edilməsinin təcrübi metodlarının tətbiqinə əsaslanır.

Dissertasiyaya daxil edilən elmi nəticələr həm fərdi, həm də birgə müəlliflik səviyyəsində əldə edilmişdir.

Birgə aparılan tədqiqatlarda problemin qoyulması və onun həllində əsas elmi pay müəllifə aiddir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar

- Sintez olunan supramolekulyar maddələr kanallar və makroskopik məsələlərə malik, templat sintetik yolla ölçülərinin dəyişdirilməsi mümkün olan polimer laylı maddələrdir, bunlar nanotexnologiyanın əsasını təşkil edən və qeyri-adi xassələri, perspektiv tətbiq sahələri ilə fərqlənən nanomaterialların, çox sayda nanoquruluşların əmələ gəlməsində böyük rol oynayır.
- Supramolekulyar birləşmələrin sintezi və tədqiqatının nəticələri bir faktı da müəyyən etməyə imkan vermişdir, belə ki, dəmir (II) və (III) ftalat və tereftalat metalın valentliyindən asılı olmayaraq, eyni kimyəvi formula malik birləşmələr əmələ gətirir.
- Supramolekulyar maddələrin sintezi və tədqiqatlarının nəticələri digər bir faktı da ortaya çıxarmışdır; dəmir (II) və (III) 1,2,4,5-benzotetrakarbonatlar ftalat və tereftalatlardan fərqli olaraq kimyəvi quruluşları bir-birindən fərqlənən maddələr əmələ gətirir.
- Kompleks polimerlər ilk dəfə olaraq ağır neftin reoloji xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə tətbiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, kompleks polimer əsaslı birləşmələr əmtəə məqsədli neftin kinematik özlülüyünü azaldaraq onların neft borularında effektiv nəqlini artırır, ötürücü borularda əmələ gələn asfalten-qətran-parafin çöküntülərini kavitasiya sahəsindən yuyaraq təmizləyir.
- Reagentlərin, ağır neftin reoloji xassələrinə təsiri mexanizmi müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq ftal, tereftal və piromellit turuları kimi aromatik çoxəsaslı karbon turşularının metallarla supramolekulyar birləşmələri sintez edilmiş və onların kimyəvi quruluşlarının sistematik tədqiqi həyata keçirilmişdir. Tədqiqatın nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, bütün sintez edilmiş birləşmələr polimer-laylı quruluşa malikdirlər.

İlk dəfə olaraq kompleks polimerlər ağır neftin reoloji xassələrinin yaxşılaşdırılmasında tətbiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimerlər neftlə qarşılıqlı təsirdə olduqda asfaltenqətran-parafin assosiatlarını tamamilə parçalayaraq onların neftdə bərabər paylanmasını təmin edir, beləliklə də, reoloji xassələri yaxşılaşdırır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Ftal, tereftal və piromellit turşuları ilə alınan maddələrin müəyyən edilmiş kimyəvi quruluş xüsusiyyətləri və onların destruksiyası yeni, praktiki cəhətdən əhəmiyyətli xassələrə malik birləşmələrin reallaşdırılmasında istifadə oluna bilər.

Sintez olunan bir neçə kompleks polimerlər əsasında hazırlanmış kompozitlər neft-kimya sənayesində əminliklə tətbiq edilə bilər, xüsusən neft hasilatı anbarlarının və quyularının işlərinin yaxşılaşdırılmasında, ötürücü borularda effektiv nəqlin artırılması məqsədi ilə ağır neftin özlülüyünün azaldılmasında, kavitasiya zonasının, boru və rezervuarlarda toplanan AQPÇ-nin (asfalten qətran parafin çöküntüləri) təmizlənməsində tətbiq edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin nəticələri, Третья Всероссийская Конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» Москва, 2014; Международной научно-практической конференции «Хазарнефтьгазятар-2014» (г.Баку, 2014); XV международной конференции по термическому анализу и калориметрии (г. Санкт-Петербург, 2016); Azerbaijan National Academy of sciences council of young scientists and specialists, anas-70, Baku, 2015; Sviridov Readings 2018th International Conference on Chemistry and Chemical Education Research Institute for Physical Chemical Problem of the Belarusian State University, Chemical Department of the Belarusian State University, Minsk, 10 – 13 April, 2018-də məruzə edilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas məzmunu 23 elmi əsərdə öz əksini tapmışdır. Onlardan 14-ü məqalə (2 məqalə Web of Science bazasında), 5-i tezis və 4-ü Patentdir (2 Patent Avrasiya)

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi ADNSU-nin nəzdində “Neftin Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” ETİ-də yerinə yetirilmişdir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən (7733 işarə), 5 fəsildən (153260 işarə), ümumi nəticələr və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 154 (164676 işarə, ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla) səhifə kompüter mətni təşkil edir. İşdə 47 şəkil, 16 cədvəl və 124 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə seçilən mövzunun aktuallığı, məqsədi, elmi yenilikləri alınmış nəticələrin praktiki əhəmiyyəti verilmişdir.

Birinci fəsildə benzoalkarbon turşuları (o- və p-ftal turşuları) ilə əldə edilmiş metal karboksilatlar üzrə ədəbiyyat materiallarının nəticələri analiz edilmişdir, onların kimyəvi quruluş tədqiqatlarının təcrübi qiymətləri verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, keçid metallarının ikiəsaslı karbon turşuları ilə əmələ gətirdiyi komplekslər həm elmi, həm də praktiki cəhətdən maraqlıdır, belə ki, bu maddələr polimer quruluşlu olub, laylar arasında, onların molekulyar ölçüləri və geometrik formalarına uyğun “qonaq molekullar” yerləşdirmək mümkündür, yəni öz-özünə yığılma ilə müxtəlif quruluş və tərkibə malik klatrat birləşmələrin alınmasını praqnozlaşdırmaq olar.

Yuxarıda adı çəkilən komplekslər daha böyük törəmələrin – həcmi sorbentlərin əldə edilməsini təmin edir. Ona görə də metalların çoxəsaslı karbon turşuları ilə komplekslərinin sintezi və təhlili böyük maraq doğurur.

İkinci fəsildə Fe(II), Fe(III)-ün benzoy və 1,2, 1,4-benzoldikarbon (o- və p-ftal) turşuları ilə, həmçinin Cu (II), Zn(II), Co(II), Fe (II) və Fe(III) metallarının 1,2,4,5-benzoltetrakarbon (piromellit) turşusu ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin sintezi və müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiqi üçün seçilmiş şərait təqdim edilmişdir.

Zəif turş mühitdə yuxarıda qeyd olunan turşuların natrium duzu ilə metal ionların suda məhlulunun qarşılıqlı təsirindən ilkin komplekslər alınmışdır.

Alınmış məhsullar element, rentgenfaza (RFA), termografik (DTA) və İQ-spektroskopik analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

Alınmış kristalların element tərkibi CarloERBA markalı CHNSO<<F>> analizatorunda qaz xromatografiyası metodu ilə müəyyən edilmişdir. Metalların miqdarı 800⁰C-ə qədər qızdırılmaqla əldə edilən oksidin miqdarına əsasən TG əyrisindən hesablanmışdır.

Rentgenqrafik analiz Commander Sample ID (Coupled Two Thet/Theta)WL.1.54060) cihazında aparılmışdır.

Derivatoqramlar NETZCH STA449F3A-0836-M (diapazon 20/10.0 (K/dəq)/800) derivatoqramında çəkilmişdir.

İQ-spektrlər SPECORD-M80 CİHAZINDA 400-4000 cm^{-1} zonasında əldə edilmişdir. Nümunə suspenziya şəklində olub, otaq temperaturunda vazelin yağında hazırlanmışdır.

Həmçinin ikinci fəsildə ayrıca olaraq, neftlərin sıxlığı (ГОСТ 3900-85), kinematik özlülüyü və dinamik özlülüynün hesablanması kimi xüsusiyyətlərini təyin etmək üçün metodlar verilmişdir.

Neftin kinematik özlülüynünün müəyyən edilməsi və dinamiki özlülüynün hesablanması metodunun mahiyyəti məlum təcrübi həcmə malik mayenin sabit temperaturda ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında axma zamanının, saniyələrlə, kalibrə olunmuş şüşə viskozimetr ilə ölçülməsindən ibarətdir. Kinematik özlülük ölçülmüş zamanın viskozimetr sabitinə hasilidir.

Dinamik özlülük isə mayenin kinematik özlülüynünün onun sıxlığına hasili ilə müəyyən edilir.

Bu komplekslərin neftin reoloji xassələrinə təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə tədqiqatlar sıxlığın, dinamik və kinematik özlülüklərin müəyyən edilməsi istiqamətində aparılmışdır. Metodun mahiyyəti areometrin təcrübi məhsula daxil edilməsi, təyin edilmə temperaturunda areometrin şkalasının göstəricisinin qeydə alınması və 20⁰C-də nəticələrin sıxlığa görə hesablanmasından ibarətdir.

Dissertasiyanın **üçüncü fəslində** benzoy, ftal və teretfal turşuları ilə dəmir (II) və (III) karboksilatların kimyəvi quruluş tədqiqatları yer almışdır.

1.Dəmir (II) və (III)-ün benzoy turşusu ilə kompleksləri.

Bu komplekslərin rentgenoqramları göstərir ki, onlar izoquruluşa malik olub, bir fazadan ibarətdirlər.

Element analizinin təcrübi qiymətlərinə əsasən belə bir nəticə çıxarılmışdır ki, hər iki kompleks eyni tərkib və kimyəvi formula malik olub, monoakvatribenzoatamonodəmir (III) uyğun gəlir. Alınmış nəticələrin doğruluğunu yoxlamaq üçün İQ-spektroskopik və termografik nəticələr həyata keçirilmişdir.

Turşu və kompleks birləşmələrə aid infraqırmızı spektrlərin müqayisəsi göstərmişdir ki, dibenzoatmonoferrium (II) kompleks birləşməsinin infraqırmızı spektrində karboksil qruplarına aid 1720 və 1330 cm^{-1} udulma sahəsindəki qeyri-simmetrik (ν_{qs}) və simmetrik (ν_{s}) udulma zolaqları, uyğun olaraq, 1600, 1563, 1521 və 1307, 1406

və 1492 sm^{-1} sahəsinə doğru yerdəyişir. Karboksil qruplarının $\nu_{\text{q/s}}(\text{C}=\text{O})$ və $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ valent titrəmə hərəkətlərinin tezlikləri arasındakı fərq, uyğun olaraq, 293, 157 və 29 sm^{-1} -dir. Bu o deməkdir ki, karboksil anion metalla monodentat və bidentat körpü şəklində koordinasiya olunur, yəni kompleks birləşmə polimer quruluşa malikdir. Yuxarıda deyilənlərə əlavə olaraq, infraqırmızı spektrin 3613sm^{-1} sahəsində kristallaşma suyunun molekuluna uyğun udulma zolağı mövcuddur.

Monoakvatribenzoatomonoferrum (III) kompleks birləşməsinin infraqırmızı spektrində 1602, 1317, 1564, 1417, 1521 və 1493sm^{-1} -də benzoat anionunun karboksil qruplarının qeyrisimmetrik ($\nu_{\text{q/s}}$) və simmetrik (ν_{s}) udulma zolaqlarına aid xətlər müşahidə olunur. Karboksil qruplarının $\nu(\text{C} = \text{O})$ və $\nu(\text{C} - \text{O})$ valent titrəmə hərəkətlərinin tezlikləri arasındakı fərq, uyğun olaraq, 258, 148 və 28 sm^{-1} -dir. Bu o deməkdir ki, karboksil qrupları monodentat və bidentat-körpü quruluşuna malikdir. Bundan başqa, $3000\text{-}3600\text{sm}^{-1}$ sahəsində 3404sm^{-1} maksimumlu, kristallaşma suyuna aid udulma zolağı müşahidə olunur.

Dəmir (II) və (III)-ün İQ-spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, komplekslərdə karboksil qrupları metalla monodentat və bidentat körpü ilə koordinasiya olunur, yəni kompleks polimer quruluşludur. Bundan əlavə, hər iki kompleksdə kristallaşma suyuna uyğun olan $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ udulma zolağı müşahidə olunur.

Komplekslərin termiki analizi göstərir ki, parçalanma 47°C -də başlayır, $47\text{-}170^{\circ}\text{C}$ intervalda, proses 150°C -də maksimumdan keçərək endotermiki effektlə müşayiət olunur ki, bu da bir molekul kristallaşma suyununitkisinə uyğundur. Susuz komplekslərin parçalanması 170°C -də başlayır və $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında, 336, 383 və 400°C -yə uyğun üç aydın ekzotermiki effektlər müşahidə olunur. Burada, kütlənin ümumi itkisi təcrübi olaraq 69,94% (hesablanmış 77,57%) təşkil edir. Fe_2O_3 son məhsul olaraq qalır və onun kütləsi 27,28% təşkil edir (nəzəri 29,31%).

DTA-nın mürəkkəb xarakterli olması onu göstərir ki, bu mərhələdə çox sayda aralıq üzvi birləşmələr əmələ gəlir və yanır, katalizatoru, ehtimal ki, Fe_2O_3 olan katalitik proseslər baş verir, Fe_2O_3 eyni zamanda yanmanın son məhsulu ola bilər. Beləliklə,

aparılmış tədqiqatlara əsasən iddia etmək olar ki, alınmış komplekslər eyni kimyəvi tərkibə və quruluşa malikdir[3].

1. Dəmir (II) və (III)-ün ftal turşusu ilə kompleksləri.

Müxtəlif metalların ftalat və tereftalatlarına olan böyük maraq, quruluşca məsaməli-laylı polimer olmaları səbəbiylə təbii molekulyar ələklər və adsorbentlərin əvəzləyiciləri kimi istifadə edilə bilmələrindən irəli gəlir. Dəmir (II) və (III)-ün ftal turşusu ilə kompleksləri RFA, DTA, İQ-spektroskopiya və element analizi ilə tədqiq edilmişdir.

Rentgenfaza analizi göstərmişdir ki, alınmış məhsullar bir fazadan ibarət olub, çox da yüksək kristallı deyil. Difraktoqramda, bütün bucaqlar üzrə bərabər paylanan aydın intensiv maksimumlar görünür. Elementar qəfəs parametrləri hər iki kompleks üçün: $a=11,25$, $b=8,61$, $c=10,56\text{\AA}$.

İQ-spektroskopik tədqiqat göstərir ki, karboksil qruplarının iki tip rabitəsi müşahidə olunur: monodentat və körpü, yəni, iki ftal turşusu anionu metalla monodentat olaraq bağlanır, üçüncüsü isə metallararasında körpü əmələ gətirir.

Kompleksin termiki analizi onu göstərir ki, o, 240°C -ə qədər davamlıdır. Bu temperaturdan başlayaraq susuz kompleks birləşmənin 480°C -ə qədər parçalanması baş verir, bu zaman 416°C -də sadəcə bir maksimum müşahidə olunur. Bu halda çəki itkisi 52,4% təşkil edir. Qalıq kütlə 47,6%-ə bərabərdir, bu da, son termoliz məhsulu olan Fe_2O_3 -də uyğundur[2,6,8,13].

Aparılan tədqiqatın nəticələri göstərir ki, iki və üç valentli dəmirdən alınan kompleks birləşmələr eyni kimyəvi formula malikdir.

Kompleksdə dəmirin koordinasiya ədədi dördür, koordinasiya poliedri – üç valentli dəmir kompleksinə uyğun müstəvi kvadratdır.

2. Dəmir (II) və (III)-ün tereftal turşusu ilə kompleksləri.

Bu komplekslər də RFA, DTA, İQ-spektroskopiya və element analizi ilə tədqiq edilmişdir. Alınmış maddələrin rengenogramlarından görünür ki, o, birləşmədən ibarətdir və yüksək kristallıdır. Bütün difraktoqram boyunca piklərin paylanması o deməkdir ki, kompleks yüksək simmetriyaya malikdir və onun elementar qəfəs parametrləri təxminən $a=18,40$; $b=9,95$; $c=9,75\text{\AA}$.

İQ-spektroskopik analiz göstərir ki, tereftal turşusunun karboksil anionu monodentat və bidentat körpü funksiyasına malikdir, spektrdə həmçinin kristallaşma suyuna uyğun enli $3100-3700\text{cm}^{-1}$ udulma zolağı da mövcuddur. Termografiki tədqiqata əsasən demək olar ki, bu kompleksin parçalanması 150°C -də başlayır, $150-250^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında 196 və 225°C -yə uyğun iki aydın endotermiki effektlərlə müşayət olunur, bu da dörd molekul suyun ayrılmasına uyğundur. Suyun ayrılma temperaturunun yüksək olması o deməkdir ki, onlar kristalda fərqli mövqeləri tutmuşlar. Sonra, 900°C -ə qədər susuz kompleksin parçalanması və üzvi qalığın yanması baş verir. Parçalanmanın son məhsulu Fe_2O_3 -dir. Beləliklə hərtərəfli fiziki-kimyəvi tədqiqat aparmaqla müəyyən olunmuşdur ki, kompleks birləşmə $\{\text{Fe}_2(\text{n-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ tərkibinə uyğun kimyəvi formula malikdir, bunu da element analizinin nəticələri tədiq edir. Ehtimal edilir ki, o, polimer-laylı 3D quruluşa malikdir. Laylar arasında kationlar əmələ gəlir, monodentat karboksilqruplarının oksigen atomları koordinasi olunmuş su molekulları ilə molekul daxili hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Qeyd olunduğu kimi, kristaldakı su molekulları fərqli mövqelər tutur, onlardan ikisi metalın koordinasiyasına daxil olur, digər ikisi isə laylararası kanallarda yerləşir. Onlar həm molekul daxili, həm də molekullararası hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirak edir [6,7,8].

Qeyd etmək lazımdır ki, ikivalentli dəmirdən alınan məhsulların çıxımı olduqca azdır. Bu onunla izah olunur ki, ilkin komplekslərin qarışması zamanı (dəmir (II) və (III) duzu və uyğun turşuların natrium duzu) dəmir (II) və (III)-ün heksaakva kompleksləri – $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ və $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ əmələ gəlir. Bir π_d -elektronunun verilməsi hesabına $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ asanlıqla $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -ə oksidləşir və sonuncu uyğun turşuların anionları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Bu halda uyğun olaraq benzo, ftal və tereftal turşularının çatışmamazlığı müşahidə olunur.

Işın dördüncü fəslə Fe(II), Fe(III), Co, Zn, Cu(II)-nin 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşusu ilə kompleks birləşmələrinin kimyəvi-quruluş tədqiqatlarına həsr edilmişdir. Daha böyük həcmli sorbentlərin alınması məqsədi ilə çoxəsaslı 1,2,4,5-benzoltetrakarbon (piromellit) turşusu ilə alınan komplekslər öyrənilmişdir. Laylı

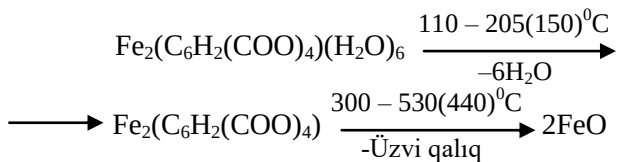
quruluşlarına görə onlar molekulyar ələk və adsorbentlər kimi tətbiq oluna bilər, həmçinin bu maddələrin əsasında öz-özünə yığılma iləqeyri-valent birləşmələr almaq mümkündür.

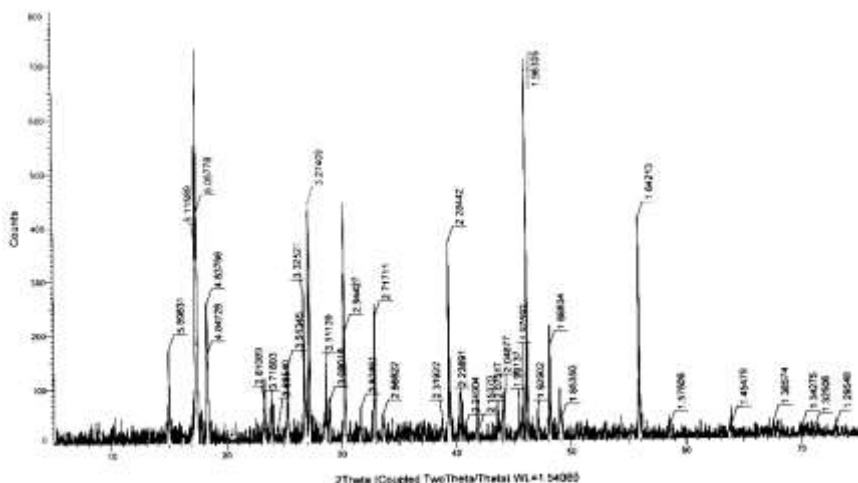
Fe(II)-nin 1,2,4,5-benzoltetrakarbon, yəni piromellit turşusu ilə (şək.1) alınmış kompleksinin rentgenoqramından görünür ki, birləşmə yüksək kristallı olub, yüksək simmetriyaya malikdir, belə ki, maksimumlar bütün bucaqlar üzrə paylanmışdır. Rentgenoqramanın indentifikasiyasına əsasən elementar qəfəs parametrləri hesablanmışdır. $a=10.1$ $b=18,24$, $c=11,76\text{\AA}$.

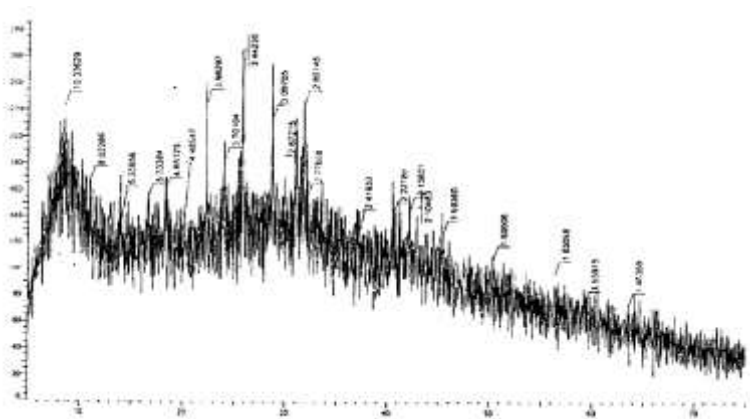
Differensial termiki analiz göstərir ki, $110-205^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kompleksin parçalanması 110°C -də başlayır və 150°C -də çox da dərin olmayan, lakin aydın endotermiki effektlə müşayət olunur ki, bu da, bir mərhələdə altı molekul suyun ayrılmasına uyğun gəlir. Sadəcə bir aydın endotermiki effektlə ayrılma temperaturunun ($110-205^{\circ}\text{C}$) kifayət qədər yüksək olması ona işarədir ki, bu su molekulları koordinasiya olunmuş molekulardır və mərkəzi atomla kifayət qədər güclü əlaqədədirlər. Aralıq susuz kompleks 300°C -yə qədər davamlıdır, bu da çox nadir kompleks birləşmələrdə mümkündür [5,11,14,15,17].

Temperaturun sonrakı $300-530^{\circ}\text{C}$ intervalında 440°C -yə uyğun bir aydın ekzotermiki effektlə kompleksin parçalanması müşahidə olunur. Son məhsul olaraq FeO əmələ gəlir. Təcrübi olaraq çəki itkisi 51% (hesablanmış nəzəri 49,79%) təşkil edir.

Beləliklə, termoqravimetrik analizin nəticələrinə əsasən demək olar ki, sintez olunmuş kompleks $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$ kimyəvi formuluna malikdir ki, bu da element analizinin qiymətləri ilə üst-üstə düşür; bu tərkibin bərk faza çevrilməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



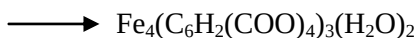
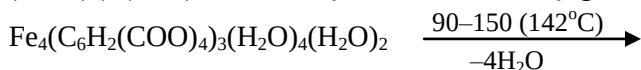




Şəkil.2. $\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleks birləşmənin rentgenoqramı.

Termiki analiz onu göstərir ki, bu kompleks 90°C temperatürə qədər davamlıdır. Lakin $90\text{--}150^\circ\text{C}$ temperatur intervalında 142°C -yə uyğun endotermiki effektə malik maksimum müşahidə olunur; bu dörd su molekulunun ayrılmasına uyğun gəlir. Daha sonra $150\text{--}220^\circ\text{C}$ temperatur intervalında 180°C -yə uyğun başqa bir endotermiki effekt meydana gəlir ki, bu da daha iki molekul suyun ayrılmasına dəlalət edir. Bu təcrübə qiymətlərə əsasən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, hər bir metal atomu üçün bir su molekulu uyğun gəlir. Əgər karboksil qrupları monodentatdırsa, o zaman hər bir su molekulu metalla koordinasiya daxil olur və metalın koordinasiya ədədi dördə bərabər olur, bu da Fe(III) kompleksləri üçün xarakterdir.

290°C -dən başlayaraq 798°C -yə qədər susuz kompleksin tədricən parçalanması və üzvi hissənin tamamilə yanması baş verir. Parçalanmanın son məhsulu Fe_2O_3 -dir. Alınmış kompleksin $\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ bərk faza çevrilməsi sxemi aşağıda verilmişdir.



Beləlikə, Fe(III)-ün koordinasiya ədədi altıya uyğundur, koordinasiya poliedri isə təhrif olunmuş oktaedrdır. Üç karboksil qrupundan ikisi ekvatorial vəziyyətdə yerləşir və metalla xelat şəklində birləşir, üçüncü qrup isə aksial vəziyyətdə yerləşərək körpü rolunu oynayır. İkinci aksial mövqeyi su molekulunun oksigeni tutur və bu şəkildə ikiözlü dimer laylar əmələ gəlir. Metalla koordinasiyaya daxil olmayan iki su molekulunun hesabına ilkin ölçülü dimer laylar öz aralarında birləşərək kompleksin 2D quruluşunu 3D quruluşuna çevirir [11,16].

Əvvəlki işlərin davamı kimi, Co(II)-nin piromellit turşusu ilə sintezi, fiziki və quruluş-kimyəvi tədqiqatlarının nəticələri göstərilmişdir. Kompleks birləşmənin rentgenoqraması (şəkil.3) təsvir olunub.

Rentgenoqrama açıq cəhrayı rəngli paralelepiped formalı monokristallardan çəkilmişdir. Maksimumların yerləşməsinə əsasən monokristalların monoklinik sinqoniyaya malik olduğunu təxmin etmək olar. Rentgenoqramanın indentifikasiyasına əsasən elementar qəfəs parametrləri hesablanmışdır. $a=9,716$, $b=13,06$, $c=14,54\text{\AA}^0$ və ya $21,81\text{\AA}^0$. Məlum birləşmənin elementar qəfəsinin parametrləri ilə sintez etdiyimiz komplekslərin elementar qəfəs parametrlərinin müqaisəsi göstərdi ki, onlar bir-birindən güclü fərqlənmirlər. Sintez olunmuş birləşmələrin onlarla izomorf olduğu ehtimal olunur(cədvəl 1). Beləliklə, aparılan tədqiqatların nəticələri təsdiq edir ki,daxili sferasında heksaakvaion $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, xarici sferasında isə piromellit turşusunun $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^-$, anionu və iki su molekulu yerləşən, sintez edilmiş kompleks birləşmə ion quruluşuna malikdir.

İQ-spektrdə 458 və 542 sm^{-1} -də kristallaşma suyunun molekulunun titrəmə və ya bükülmə hərəkətinə uyğun udulma zolaqları müşahidə olunur.

Bundan başqa, infraqırmızı spektrdə $3600\text{--}3200\text{ sm}^{-1}$ -də (suyun OH-qrupunun qeyri-simmetrik və simmetrik valent titrəmə hərəkəti) və $1663\text{--}1600\text{ sm}^{-1}$ -də (HOH-ın deformasiya olunmuş titrəmə hərəkəti) enli udulma zolağı müşahidə olunur ki, bu da kristallaşma suyunun molekuluna xasdır.

1582 (ν_a) və 1376 (ν_s) sm^{-1} -dəki udulma zolaqları turşu anionunun karboksil qruplarına aiddir. $\Delta(\nu_a - \nu_s)$ kəmiyyətinin fərqi 206

sm^{-1} -dir, bu da ion birləşmələrin eyni kəmiyyətləri ilə üst-üstə düşür.

Beləliklə, infraqırmızı spektroskopik tədqiqatların nəticələri göstərir ki, kompleks birləşmə ion quruluşuna malikdir, yəni kobalt piromellit turşusu ilə heksaakvakompleks əmələ gətirir.

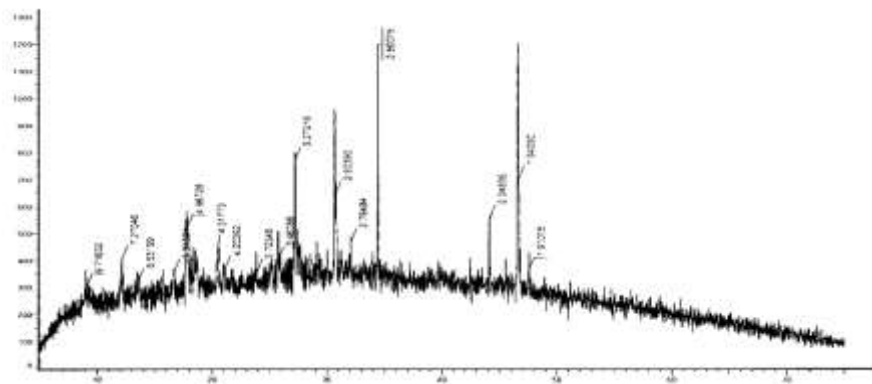
Termoqrafik analiz göstərir ki, $242\text{--}331^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kompleks birləşmə 242°C -də parçalanmağa başlayır və 248°C -dəki maksimuma aid çox da dərin olmayan, amma aydın endotermiki effektlə müşayiət olunur, bu da 14 su molekulunun kənarlaşdırılmasına uyğundur.

Su molekullarının tam kənarlaşdırılmasından sonra susuz kompleks birləşmənin parçalanması və üzvi hissənin yanması başlayır. Bu proses geniş temperatur intervalında 530°C -maksimumuna uyğun ekzotermiki effektlə müşayiət olunur. Bu zaman təcrübi olaraq kütlə itkisi $45,47\%$ -dir (nəzəri $40,33\%$). Son məhsul olaraq CoO qalır. Son məhsulun təcrübi olaraq kütləsi $13,63\%$ -dir (nəzəri $12,08\%$).

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, kompleks birləşmə parçalanmağa başlayana qədər (242°C) termoqramda, $154\text{--}242^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə dəyişməsi baş vermədən enli, aydın olmayan və dərin olmayan 213°C maksimumuna uyğun endotermiki effekt müşahidə olunur. Biz belə hesab edirik ki, prosesin bu mərhələsində kompleks birləşmənin kristal quruluşu şəklini dəyişdirir, daha doğrusu temperaturun artması ilə metalla su molekulunun oksigeni arasında əlaqə zəifləyir və piromellit turşusunun anionu mərkəzi atomla koordinasiyaya meyl edir. Çox yüksək temperaturun olması prosesin sona qədər getməsinə mane olur və o dəqiqə suyun ayrılması başlayır. Onu da qeyd etmək vacibdir ki, suyun ayrılmağa başladığı temperatur əvvəlki komplekslərlə müqayisədə daha yüksəkdir. Bu bir daha isbat edir ki, sözü gedən kompleksin quruluşu bu seriyadan olan digər komplekslərin quruluşundan kəskin fərqlənir [21].

Zn (II)-nin 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşusu ilə alınmış kompleksinin rentgenoqramından görünür ki, kompleks yüksək kristallı və yüksək simmetriyalıdır (şəkl.4). Bu kompleksin elementar qəfəs parametrlərini ($a=9,78$; $b=19,7$; $c=11,76$ Å) məlum mis (II) kompleksinin parametrləri ilə ($a=9,68$; $b=18,17$; $c=12,18$ Å) müqayisə etdikdə görürük ki, onlar, parametrlərin cüzi kənara çıxmalarına

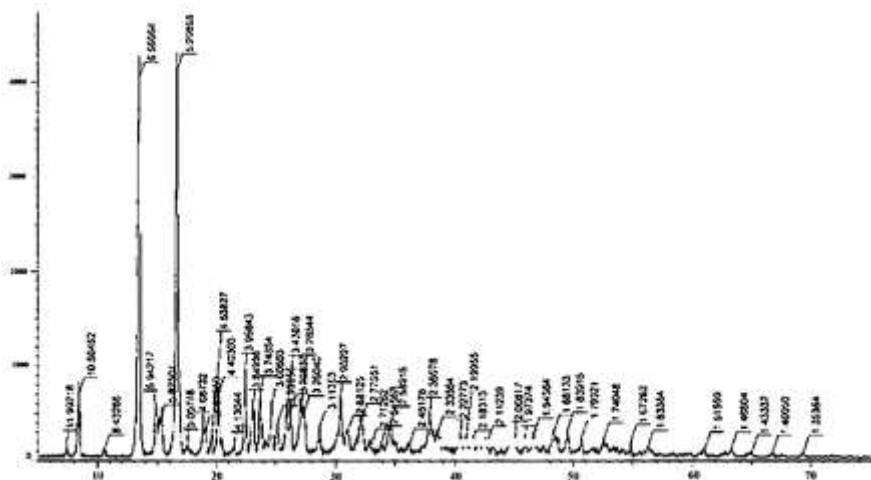
baxmayaraq izoquruluşa malikdir. Lakin element, İQ-spektroskopik və differensial termiki analizlərin nəticələri onların izoquruluşlu olmasını təsdiq etmir [10,11].



Şəkil 3. $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2)$ kompleks birləşməsinin rentgenoqramı.

Termoqrafik analiz göstərir ki, 90-138⁰C (endotermiki effekt) temperatur intervalında 90⁰C-də kompleksin parçalanması başlayır, kompleks iki su molekulunu itirir. Sonra 138-180⁰C intervalında 150⁰C maksimuma malik ikinci endotermiki effekt meydana gəlir ki, bu da 1,5 mol suyun itirilməsini göstərir. Daha sonra 240⁰C-yə uyğun üçüncü endotermiki effekt əldə edilir, bu da 0,5 mol suyun ayrılması deməkdir.

Susuz aralıq kompleks 400⁰C-yə qədər davamlıdır. Belə hal kompleks birləşmələr üçün nadir görülən haldır. 400-600⁰C temperatur intervalında kompleksin yüksək sürətlə parçalanması baş verir və 520⁰C-də aydın endotermiki effekt müşahidə edilir, son məhsul ZnO-dir. Son məhsulun kütləsi təcrübə olaraq 36% təşkil edir (nəzəri 35, 95%). Belə ki, tam parçalanmadan sonra TG əyrisində çəki artımı müşahidə olunmur, sink ionunun oksidləşməsi karboksil qrupunun oksigeni hesabına baş verir.



Cədvəl 1

Sintez olunmuş birləşmələrin elementar qəfəs parametrləri

Kimyəvi formullar	a, Å	b, Å	c, Å	Molekulyar kütlə
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_{10}$	9.679	18.17	12.18	557.36
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	10.68	19.11	11.28	413.24
$\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_4$	9.78	19.70	11.76	452.92
$\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	10.10	18.24	11.76	469.90
$\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	10.33	15.92	11.21	1081.55
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$	9.76	13.06 və ya 21.81	14.54	620.188

Fərz edilir ki, $\text{Zn}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ kompleksinin quruluşu 011 oxu üzrə növbələşən laylardan ibarətdir və quruluşda qəfəsin məsələləri bir-birinin üzərində yerləşir, “qonaq molekullar” üçün əlverişli olan dik kolonkalar (sütunlar) əmələ gətirir, bu kompleksin əsasında qeyri-valent birləşmələr seriyası sintez etmək mümkündür.

Kompleksdə kristallaşma suyu olmadıqda, layların sürüşmədiyini isbat etmək məqsədi ilə misin 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşusu ilə kompleksi sintez edilmiş və tədqiq edilmişdir. Bu kompleksin rentgenoqramından görünür ki, o, yüksək kristallıdır və yüksək simmetriyaya malikdir; belə ki, maksimumlar bütün difraqtoqram üzrə paylanmışdır. Elementar qəfəsin parametrləri hesablanmışdır: $a=10,68$; $b=19,11$; $c=11,28$ Å.

Sintez olunmuş kompleksin parametrlərinin, quruluşu müəyyən olunmuş ($a=9,679$; $b=18,17$; $c=12,18$ Å) məlum kompleksin parametrləri ilə müqayisəsi göstərir ki, “a” və “b” parametrləri məlum kompleksin parametrləri ilə müqayisədə 1 Å qədər artır, “c” parametri isə 1 Å qədər azalır. Bu o deməkdir ki, alınmış kompleksin layları arasında məsafə 1 Å artır. Məlum kompleksin laylarının öz aralarında kristallaşma suyunun hesabına hidrogen rabitələri ilə birləşməsini nəzərə alaraq təsdiq etmək olar ki, yeni alınmış kompleksdə onlar (hidrogen rabitələri) iştirak etmir.

Termoqramdan görünür ki, alınmış kompleksin parçalanması 140-192°C temperatur intervalında 140°C-də başlayır və çox da dərin olmayan 164°C-yə uyğun endotermiki effektlə müşayət olunur, bu da iki molekul suyun ayrılması deməkdir. Kütlə itkisi təcrübi olaraq 7,4%-dir (nəzəri 8, 71%). 192-260°C temperatur intervalında susuz kompleks davamlıdır. Sonra, 260-610°C temperatur intervalında susuz kompleksin böyük sürətlə parçalanması və molekulun üzvi hissəsinin yanması baş verir; 340, 415, 560°C-yə uyğun ekzotermiki effektlər meydana gəlir (çəki itkisi 48,6% təşkil edir). DTA-nın mürəkkəb xarakterli olması onu göstərir ki, bu mərhələdə çox sayda aralıq üzvi məhsullar əmələ gəlir və yanır; bu proseslər katalitik olub, katalizatoru, parçalanmanın son məhsulu olan CuO-dir ki, bu da rentgenfaza analizi ilə təsdiq olunmuşdur (çəki itkisi 44%). Tədqiqatın nəticələrinə əsasən verilmiş maddənin kimyəvi formulu təyin edilmişdir: $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, kimyəvi tərkib element analizinin təcrübi qiymətləri ilə üst-üstə düşür [9,12].

Ehtimal edilir ki, bu kompleksdə kristallaşma suyunun olmaması səbəbindən izolə olunmuş kristalloqrafik məsamələr kristalda bir-birinin üzərində yerləşir və bunun nəticəsində “qonaq molekulları” özünə birləşdirə bilən dik sütunlar əmələ gəlir.

Işın **beşinci fəslində** neft sənaye təchizatlarında yığılan asfalten-qətran-parafin çöküntülərinin (AQPC) yaratdığı problemli hallara müəssir baxış verilmiş və bu problemlərin mümkün həlli metodlarına baxılmışdır. Bu fəsilə AQPC-nin əmələ gəlməsinə təsir edən faktorlar sadəlanmışdır. Burada, ilkin xammalın qrup şəklində kimyəvi tərkibinə və aşağı temperaturlarda neftin ayrı-ayrı yüksəkmolekullu komponentlərinin neft sistemində quruluşun formalaşmasına təsirinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Neftin strukturqrup tərkibinin əmələgəlmə mexanizminə, AQPC-nin tərkib və xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. AQPC ilə neft sənayesi təchizadlarının korlanmasının qarşısının alınması və kənar edilməsinin mövcud metodları qısa olaraq sadəlanmışdır. Müxtəlif tip aşqarlar, reagent və təmizləyicilərin tətbiqi ilə əlaqəli kimyəvi metodlar daha ətraflı verilmişdir. AQPC-nin qarşısının alınması və kənar edilməsi problemlərinin həllində istifadə edilən əsas sinif kimyəvi birləşmələrin qısa xarakteristikası verilmişdir. Göstərilmişdir ki, üzvi çöküntülərin kimyəvi nöqteyi-nəzərdən qarşısının alınması və kənar edilməsinin daha

effektiv yollarının seçilməsi üçün neftin və əmələ gələn çöküntülərin tərkibi, xassələri və quruluşu haqqında adekvat təsəvvür əldə edilməlidir. Qeyd edilmişdir ki, mövcud kimyəvi metodların çatışmayan cəhəti yataqların işlənməsi zamanı istismar şəraitinin tez-tez dəyişməsi ilə əlaqədar olaraq effektiv reagentlərin seçilməsinin çətin olmasıdır.

AQPÇ ilə mübarizə metodlarının çox çeşidli olmasına baxmayaraq, problem hələ də öz həllindən uzaqdadır və həm yerli, həm də xarici neftçixarma sənayelərində ən vacib problem olaraq qalmaqdadır.

Təcrübi tədqiqatların nəticələri göstərir ki, BAF-1 və BAF-2 (reagentlərin şərti texniki adı) ağır və xam neft kimi neft məhsullarının özlülüyünü azaldır, yeraltı anbarlardan, çıxarılma yerlərindən neftəməli zavodlarına və yaxud neftsaxlama məntəqələrinə nəqlini asanlaşdırır, hasilatı artırır, rezervuarlarda neft və neft məhsullarını şamlardan təmizləyir [1,4,6,14,15,19,20,22,23].

Təcrübi tədqiqatlar əsasında neft sənayesi üçün bir çox texnologiya işlənib hazırlanmışdır. Burada əsas məsələlərdən biri əmtəə neft məhsullarının özlülüyünün reoloji xassələrinin yaxşılaşdırılması hesabına aşağı salınmasıdır.

Qoyulan bu məsələ tərkibi 0,5-1,5% (% kütləyə görə) polimer, 0,08-0,15% sulfanol, qalanı su olan neft məhlullarının onların kompozisiyaları ilə emalından ibarət əmtəə neft məhsullarının özlülüyünün azaldılması yolu ilə yerinə yetirilir; bu zaman polimer kimi $\{\text{Fe}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ formullu polimer istifadə edilir, burada $n=500-1000$, bu halda kompozisiyanı $1 \div 5 : 30$ nisbətində neftlə qarışdırırlar.

Təklif olunan texnologiyanın yeniliyi kompozisiya kimi dəmir (III)-ün ftal və ya tereftal turşuları ilə əmələ gətirdiyi akva kompleksindən, həmçinin sulfanol tərkibindən ibarət nanoquruluşlu polimer kompleks əsaslı kompozisiyanın istifadə olunmasıdır.

Müşahidə olunan effekt polimer komplekslərin özünəməxsus quruluşlarının olması hesabına əldə edilir (mərkəzi atom dəmir (III)-dür, liqant isə *n*- və ya *o*-ftal turşularıdır), heksaqonal prizma şəklindəki sütunların əmələ gəldiyi qəfəsdə diametr təxminən 2,5nm-dir. 3D quruluşlu polimer-laylı qəfəsdən ibarət belə materialların ağır neftlə təması qeyri-valent supramolekulyar maddələrin yüksək

molekullu karbohidrogenlərlə və neftin heterotərkibli komponentləri ilə öz-özünə alınmasına gətirib çıxarır, bu da karbohidrogen mühitinin yüksək özlülüyünə məsuldur.

Polimer əsaslı kompozisiyanın hazırlanması aşağıdakı kimidir: içində su olan qaba dayanmadan qarışdıraraq ölçülmüş sulfanol miqdarı əlavə edilir, sonuncu həllolduqdan sonra polimer əlavə olunur, qarışdırma 5 dəqiqə davam etdirilir. Proses atmosfer təzyiqində və otaq temperaturunda aparılır.

Təklif olunan üsul aşağıdakı kimi həyata keçirilir: neftə (Muradxanlı yatağı, Azərbaycan) nanoquruluşlu dəmir (III) kompleks polimerinin ftal və ya tereftal turşuları ilə məhlulu olaraq kompozisiya əlavə edilir. Polimerin su kompozisiyası neftlə məhlul xam maddənin $1 \div 5 : 30$ nisbətində qarışdırılır. Ona da diqqət yetirmək lazımdır ki, reaktivin daxil edilmə yeri özlülüyün azalmasını təmin edən nöqtədən texnoloji axına görə daha yüksəkdə yerləşməlidir. Bu halda neftin kinematik özlülüyü 83,32-dən 51,42 $\text{mm}^2/\text{san-yə}$ qədər azalır.

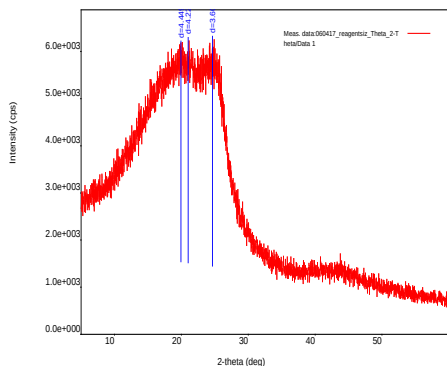
Reagentlərin təsir mexanizmini izah etmək üçün rentgenoqrafik və elektromikroskopik tədqiqatlar aparılmışdır. Eyni quyudan götürülmüş neft nümunələrinin (hər biri 300 ml) tədqiqi üçün onlardan birinə reagentin 40 ml komposit məhlulu əlavə edilmişdir, digəri isə olduğu kimi saxlanmışdır, sonra nümunələr qətran fraksiyası alınana qədər distillə edilmişdir.

Məlum olduğu kimi, qudrun (qara qətran) neftin 450-600°C temperaturda, neftin təbiətindən asılı olmayaraq, vakuum şəraitində və normal atmosfer təzyiqində distilləsinin quru məhsuludur. Həmçinin, atmosfer və vakuum distilləsi zamanı neftin kimyəvi tərkibinin dəyişməməsi də məlumdur. Ona görə də neftin quru məhsulları üçün alınmış nəticələr birbaşa neftin özünə aiddir.

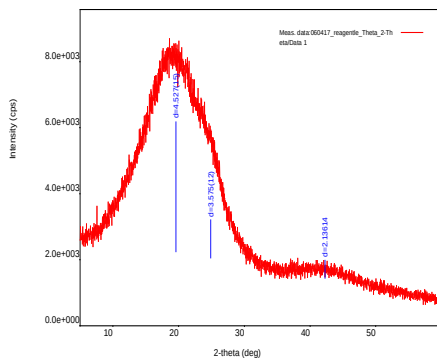
Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq neft nümunələrinin quru məhsullarının rentgenfaza və elektron mikroskopik tədqiqatları həyata keçirilmişdir. Alınmış nəticələrsöylənənlərin sırasına uyğun olaraq şəkil 5,6,7 və 8-də verilmişdir.

Rentgenoqramdan (şəkl.5) görünür ki, reagentsiz quru neft nümunəsi müstəvilərarası məsafə 4,44, 4,22 və 3,64Å olan aydın görünən üç fazadan ibarətdir. Reagent və quru neft məhsulunun

birlikdə olduğu nümunənin rentgenoqramında isə üçüncü faza tamamilə itmiş, ilk iki fazaların maksimumları isə kiçik bucaq tərəfə sürüşmüşdür, yəni müstəvilərarası məsafə artmışdır. Bu o deməkdir ki, üçüncü faza itdikdən sonra 1 və 2-ci fazaların quruluşu dəyişir və onların kristallığı artır (şək.6).



Şəkil 5. Reagentsiz quru neft nümunəsinin rentgenoqramı.



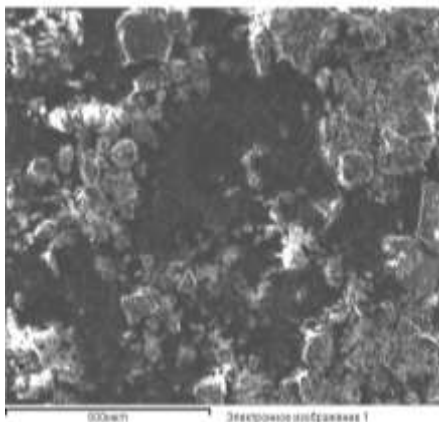
Şəkil 6. Reagentlə birgə götürülmüş quru neft nümunəsinin rentgenoqramı.

Reagentsiz nümunənin elektromikroskopik tədqiqatlarının nəticələri göstərmişdir ki, quru qalıq maddədə asfalt, qətran və parafinlərdən ibarət assosiat mövcuddur ki, bunlar da neftin reoloji xassələrini korlayır (şək.7).

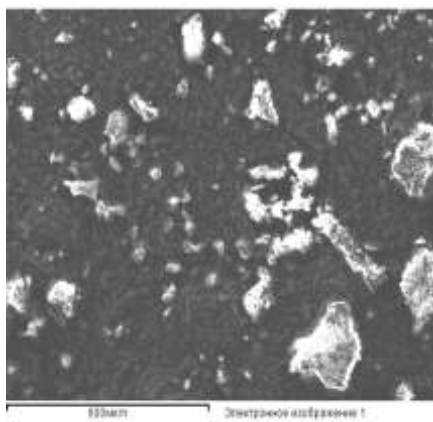
Reagentlə birgə götürülmüş quru neft nümunəsinin elektron mikroskopik təsviri (şək.8) isbat edir ki, burada assosiat xırdalanmış şəkildədir və neftdə bərabər paylanmışdır, yəni həll olmuş haldadır.

Müstəvilərarası məsafə $d=3,64\text{\AA}$ olan üçüncü fazanın itməsi onu göstərir ki, BAF-1 və BAF-2 kimi məsaməli reagentlər (məsamələrin ölçüsü təqribən $\sim 20\text{\AA}$ təşkil edir) üçüncü faza ilə öz-özünə qeyri-valent birləşmələri əmələ gətirir, yəni reagent neftlə qarşılıqlı təsirdə olduqda məsaməli kompleks polimerlərlə üçüncü fazanın xromatik və heterogen assosiatları arasında qeyri-valent “stekinq təsir” (pərçimləmə) meydana gəlir, üçüncü fazadan azad olan birinci və ikinci fazalar (AQPC) daha kiçik molekuldu hissələrə çevrilir və neftdə həll olur. Beləliklə, neftin reoloji xassələri

yaxşılaşır, birinci və ikinci fazaların müstəvilərarası məsafələrinin artması isə onların quruluşlarının dəyişməsinə də göstərir.



Şəkil 7. Reagentsiz quru neft nümunəsinin elektron mikroskopik təsviri



Şəkil 8. Reagentlə birgə götürülmüş quru neft nümunəsinin elektron mikroskopik təsviri

Elektron mikroskopik analizin nəticələrinə əsasən aydın olur ki, reagentsiz neft nümunəsinin quru məhsulunda AQPÇ-də assosiatlar bütöv kütlə halında olub, məhsulun xassələrini pisləşdirir. Reagentlə birgə götürülmüş neft nümunəsinin quru məhsulunda AQPÇ-nin assosiatları kiçik hissələrə bölünmüşdür, yəni neftdə bu maddələr bərabər paylanaraq onun reoloji xassələrini yaxşılaşdırır. Bu, bir daha sübut edir ki, xromatik heteroatomlardan ibarət reagentlər qeyri-valent birləşmələr əmələ gətirir.

Beləliklə, tədqiqatın nəticələri göstərir ki, qeyd olunan reagentlər AQPÇ-i səbəbi ilə meydana çıxan bütün problemləri həll edə bilər, xüsusilə ağır neftlərin özlülüyünü azaldaraq quyulardan neftin ötürülməsini asanlaşdırır, belə neftlərin effektiv nəqlini artırır və neft rezervuarlarının neft və neft məhsullarının çöküntülərindən effektiv təmizlənməsini təmin edir, yəni adı çəkilən reagentlərin əsasında çalışan texnologiya sahəsi çoxfunksionaldır.

Həmçinin Al_2O_3 üzərinə çökdürülmüş Fe (III) ftalat kompleksinin katalitik aktivliyi propilenin oksidləşməsində tətbiq edilib. Fe (III) kompleksinin katalitik aktivliyini tədqiq etmək məqsədi ilə tərkibində 0,5% dəmir saxlayan katalizatorlar hazırlanmışdır.

Tərkibində 0,5% dəmir saxlayan katalizatorların (0,5%Fe/ γ - Al_2O_3) 420°C temperaturda yüksək selektivlik göstərməsi də öyrənilmişdir [18].

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq çoxəsaslı karbon turşuları ilə, xüsusilə ftal, tereftal və piromellit turşuları ilə metal-karboksilatlar sintez edilmişdir:
 $\text{FeC}_6\text{H}_5(\text{COO})_3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3$; $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4$;
 $\text{Fe}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$;
 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Zn}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$;
 $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_2$;
2. Müəyyən edilmişdir ki, dəmirin (II) və (III) ftalatları və tereftalatları valentlikdən asılı olmayaraq eyni tərkib və quruluşlu birləşmələr əmələ gətirir, bu onunla izah edilir ki, ikivalentli dəmirin akvakompleksləri asanlıqla üçvalentli dəmirə oksidləşir.
3. Müəyyən edilmişdir ki, dəmir (II) və (III)-ün ftalatlardan və tereftalatlardan fərqli olaraq piromellit turşusu ilə karboksilatları tərkib və quruluşca bir-birindən fərqlənən müxtəlif kompleks maddələr əmələ gətirir.
4. Aydınlaşdırılmışdır ki, mis, sink, dəmir (II) və (III) metallarının karboksilatları izomorf laylı-məsaməli-polimer quruluşa malikdir.
5. Müəyyən olunmuşdur ki, Co (II)-nin piromellit turşusu ilə kompleks birləşmələri, mis, sink, dəmir (II) və (III) komplekslərindən fərqli olaraq $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ formuluna uyğun ion quruluşu əmələ gətirir.
6. Dəmir (III) ftal və tereftalatın kompleks polimerləri əsasında ilk dəfə olaraq BAF-1 və BAF-2 reagentləri ağır əmtəə neftlərinin effektiv nəqlində, neft və neft məhsullarının asfalt qətran polimer çöküntülərindən, neft sənayesi rezervuarlarının təmizlənməsində, magistral neft ötürücülərində, (borularda) kavitasiya zonasının yuyulmasında tətbiq olunmuşdur. Avrasiya patent şöbəindən 2 patent, Azərbaycan respublikasının iki patenti, həmçinin bir tətqiq aktı alınmışdır.

7. İlk dəfə olaraq reagentlərin ağır neftin reoloji xassələrinə təsirinin mexanizmi təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reagentlər neftlə qarşılıqlı təsirdə olduqda qeyri-valent məsaməli kompleks polimerlər və neftdə mövcud olan xromatik, heteroatomlu makroassosiatlar arasında stəkinq təsir meydana çıxır, bu da onları kiçik parçalar halına salaraq özlülüyün azalmasını təmin edir.
8. Müəyyən olunmuşdur ki, dəmir (III)-ün ftal turşusu ilə kompleks birləşməsi propilenin oksidləşməsi reaksiyasında katalitik aktivlik göstərir. Tərkibində 0,5% dəmir saxlayan katalizatorların (0,5%Fe/γ-Al₂O₃) 420⁰C temperaturda yüksək selektivlik göstərməsi də öyrənilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıda sadalanan məqalə və tezislərdə nəşr edilmişdir:

1. Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Мурватов Ф.Т., Муншиева М.К., Мамедова З.А. Применение клатрато-образования в добыче и транспортировке нефти / Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Azərbaycan Milli Neft Komitəsi, Beynəlxalq Şərq Neft Akademiyası, Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” ETİ, Məqalələr Toplusu, Xəzərneftqaz yataq-2014, Bakı s.165-171.
2. Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Мансурова К.Ә., Мамедова С.Р. Синтез и физико-химическое исследование комплексного соединения Fe (n-C₆H₄ (COO)₂(H₂O)_{1,5}/ Третья Всероссийская Конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» Москва, 2014, с.57
3. Алиева Ф.Б., Усубалиев Б.Т., Муншиева М.К., Мурватов Ф.Т., Джалаладдинов Ф.Д., Мамедова З.А., Сафарова П.С. Синтез и физико-химические исследования комплексного соединения моноаква-трибензоато-моножелеза (III). // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri, Cild 7(2) 2015, s. 82-89
4. Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Murvatov F.T., Aliyev E.N., Salakhova Y.S., Munshiyeva M.K., Aliyeva F.B., Rzayeva A.K. Application of coordination polymers to increase the reservoir oil recovery //SAEQ science & applied engineering quarterly.2015 p. 16-20

5. Aliyeva F.B., Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Mamedova S.R. Studying of coordination compound heksaakva 1, 2, 4, 5-benzoltetracarbonat iron (II) structure /Azerbaijan National Academy Of Sciences Council Of Young Scientists And Specialists, ANAS-70, Baku, Azerbaijan 2015, p.64
6. Усубалиев Б.Т., Рамазанова Э.Э., Нуруллаев В.Х., Гахраманов Ф.С., Алиева Ф.Б. Использование наноструктурных координационных соединений для снижения вязкостей тяжелых товарных нефтей при транспортировке // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов УФА, 2015, вып. 3 (101), с. 117-126
7. Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Шабанов А.Л., Мурватов Ф.Т., Муншиева М.К., Джалаладдинов Ф.Ф., Сафарова П.С., Мамедова З.А. Синтез и физико-химическое исследование тетраакватритерефталатодихлоржелеза(III) // Журн. общей химии, Санкт-Петербург «НАУКА», 2015, т. 85, вып.6, с.1000-1003
8. Усубалиев Б.Т., Мурватов Ф.Т., Алиева Ф.Б. Применение координационных полимеров для увеличения нефтеотдачи пластов // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri, 2016, Cild 8(1), s.102-109
9. Usubaliyev B.T., Munshieva M.K., Nurullayev V.H., Aliyeva F.B., Safarova P.S. Synthesis, physical-and structure-chemical research of coordinating compounds of diaquo-1,2,4,5-benzoltetracarbonatdicopper (II) // Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences India. 2016, v. 5(3), p.12-17.
10. Usubaliyev B.T., Munshieva M.K., Nurullayev, V.H., Aliyeva F.B., Safarova P.S. Synthesis and structural-chemical research of coordinating compounds of tetraaqua bisbenzol -1,2,4,5 tetracarboksilatdizinc (II) // Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences, India. 2016, v. 5(4), p.10-16
11. Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Сафарова П.С., Гасанов М.М. Термические разложения комплексных соединений металлов бис-бензол-1,2,4,5-тетракарбоксовой кислоты / PROQRAM of XV International Conference on Thermal

- Analysis and Calorimetric in Russia (RTAC-2016) 16-23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia p.690-693
12. Усубалиев Б.Т., Муншиева М.К., Алиева Ф.Б., Сафарова П.С., Мамедова З.А. Синтез и исследование физико-химических свойств и структуры (диаква) бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата димеди (II) // Журн.общей химии. 2016, т.86(148), вып. 1-12, с.89-91
 13. Usubaliyev B.T., Taghiyev D.B., Nurullayev V.H., Munshieva M.K., Aliyeva F.B., Hasanova, M.M., Safarova P.S., Rzayeva A.Q. Synthesis and physico-chemical studies of complex compounds of iron (II) and (III) with phthalic acid // Journal of Nanomaterials and Molecular Nanotechnology, USA, 2017, v .6, №5, p. 1-5
 14. Usubaliyev B.T., Taghiyev D.B., Nurullayev V.H., Aliyeva F.B., Munshieva M.K., Safarova P.S. Structure and chemical research of coordination compounds of hexaaqua bisbenzol-1,2,4,5-tetracarboxyiron (II) with a layered porous structure // International journal of Nano Studing and Technology. 2017, v. 2, №1, p. 123-127
 15. Nurullayev V.H., Usubaliyev B.T., Taghiyev D.B., Aliyeva F.B., Munshieva M.K., Safarova P.S. Coordination compounds of hexaaqua bisbenzol-1,2,4,5-tetracarboxy diiron (II) with a layered-porous structure to reduce viscosity crude oil //Archives of Petroleum & Environmental Biotechnology. USA, 2017, №1, p.1-4
 16. Usubaliyev B.T., Taghiyev D.B., Nurullayev V.H., Munshieva M.K., Aliyeva F.B., Hasanova M.M., Rzayeva A.Q., Safarova P.S. Synthesis and structural-chemical studies of hexaaquatribenzene-1,2,4,5-tetracarboxyiron(III) coordination compound // Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology. London, 2017, v.3, №2, p.1-4
 17. Алиева Ф.Б. Исследование комплекса Fe(II) с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой // Азербайджанский Технический Университет, Ученые Записки, 2017, №4, с.105-108
 18. Алиева Ф.Б., Усубалиев Б.Т., Гусейнова Э.А., Муншиева М.К. Fe(III)-комплекс реакции окисления пропилена. /SVIRIDOV READINGS 8th international Conference on

Chemistry and Chemical Education Minsk, 10-13 April, 2018, с.144-145

19. Усубалиев Б.Т., Рамазанова Э.Э., Нуруллаев В.Х., Гахраманов Ф.С., Алиева Ф.Б., Гасанова М.М., Рзаева А.У. Способ снижения вязкости товарных нефтей. Евразийский Патент, 2018, №030154
20. Усубалиев Б.Т., Рамазанова Э.Э., Нуруллаев В.Х., Гахраманов Ф.С., Алиева Ф.Б., Гасанова М.М., Рзаева А.У. Способ очистки нефтяных резервуаров. Евразийский Патент, 2018, №030108.
21. Алиева Ф.Б. Синтез и структурно-химическое исследование гексааква комплекса Co(II) с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой //Pedaqoji Universitetin xəbərləri 2019, №3, с.67.
22. Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Nurullayev V.X., Qəhrəmanov F.S., Əliyeva F.B., Həsənova M.M., Rzayeva A.K. Əmtəə neftlərinin özlülüyünün aşağı salınması üsulu. Az. Patent, 2020, İ 2020 0006.
23. Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Nurullayev V.X., Qəhrəmanov F.S., Əliyeva F.B., Həsənova M.M., Rzayeva A.K. Neft çənlərinin təmizlənməsi üsulu. Az. Patent, 2020, İ 2020 0007

Dissertasiyanın müdafiəsi 29 iyun 2021-ci il tarixində saat 13⁰⁰-da AMEA akademik M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1. 15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr., 113

Dissertasiya ilə, AMEA akad. M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 27 may 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa işzalanıb: 16.05.2021

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 37314

Tiraj: 30 nüsxə