

UOT 541.1`13

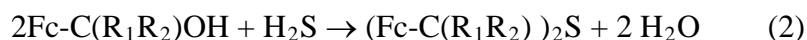
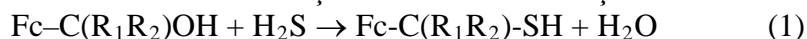
FERROSENİLKARBİNOLLARIN TİO EFİR
TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİE.M.QƏDİROVA
Bakı Dövlət Universiteti
e.qedirova@mail.ru

Tərəfimizdən ferrosenilkarbinolların H_2S və bəzi merkaptanlarla reaksiyaları aparılmış, nəticədə ferrosenin tio efir törəmələri alınmışdır, proses $20-40^0$ C temperatur intervalında tetrahidrofuran (THF) mühitində baş vermiş, reagentlərin nisbətləri isə 1:1 və 1:2 götürülmüşdür. Alınmış tio efirlərin İQ-spektral metodla tədqiqi aparılmışdır.

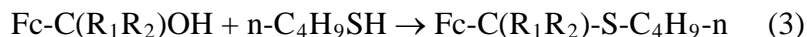
Açar sözlər: ferrosenilkarbinol, merkaptanlar, tio efir törəmələri

Ferrosenilkarbinolların sintez üsulları ədəbiyyatdan bizə məlumdur [1]. İlk dəfə olaraq fazalararası kataliz şəraitindən istifadə etməklə ferrosenlə müxtəlif ketonların qarşılıqlı təsir reaksiyaları həyata keçirilmiş və nəticədə müxtəlif ferrosenilkarbinollar alınmışdır. Prosesdə daşıyıcı kimi dietilammoniumnaftenat (DEAN) və katalizator kimi isə 94-96% H_2SO_4 turşusundan istifadə olunmuşdur. DEAN: H_2SO_4 nisbəti 1:2 götürülmüşdür [2].

Ferrosenilkarbinolların kimyəvi xassələrinin tədqiqi zamanı onların H_2S və bəzi merkaptanlarla reaksiyalarına baxılmışdır. Proses $20-40^0$ C temperatur intervalında THF mühitində aparılmış, ferrosenilkarbinol ilə H_2S nisbətləri 1:1 götürüldükdə ferrosenin mono əvəzlənmiş tio törəmələri alınmışdır.



Baxılan reaksiyaların üzvi radikallı merkaptanlarla da (məs.; $n-C_4H_9SH$) reaksiyaları aparılmış və müvafiq tio efirləri alınmışdır [3].



Tədqiqat zamanı məlum olmuşdur ki, ferrosenilkarbinollar kükürlü birləşmələrə qarşı çox həssasdırlar. Belə ki, müxtəlif çeşidli neft məhsullarına (Rusiya, Qazaxıstan nefti və s.) ferrosenilkarbinolların əlavə edilməsilə onların

kəskin qoxusu azalır. Kükürlü birləşmələrin pis qoxuya malik olmasını nəzərə alsaq, ferrosenilkarbinolların əlavə edilməsindən sonra isə bu qoxunun azalmasına əsasən söyləmək olar ki, kükürlü birləşmələr kimyəvi çevrilmələrə məruz qalmış olur.

Bu vaxtdək neft emalı məhsullarının hidrogen sulfiddən və ya aromatik (merkaptanlar, merkaptanidlər), tsiklik və heterotsiklik (tiofenlər və tiofanlar) quruluşa malik kükürlü birləşmələrdən təmizlənməsinin bir neçə üsulu mövcuddur. Deyilən üsullara kimyəvi təsiretmə ilə kükürlü birləşmələrin ya tamamilə dağıdılması, ya da katalitik təsiretmə ilə ilkin maddələrin regenerasiyası mümkün olmayan formaya keçirmə üsulu aiddir.

İlk növbədə katalitik və termiki krekinq, koklaşdırma və ikinci mərhələdəki digər proseslər zamanı alınan kükürlü neft məhsullarının ilkin qovulması zamanı ayrılan bütün fraksiyalarda, tərkibində çevrilməyə malik olan kükürlü birləşmələr - merkaptanlar kimyəvi təmizləməyə məruz qalırlar [4].

Ayrı-ayrı hallarda xam neftin tərkibində olan qələvi məhlullar ilə və ya müxtəlif adsorbentlər səhində molekulyar oksigenlə oksidləşdirilərək alkanlı sulfonol turşularına - SO_2OH çevrilirlər. Digər tərəfdən, neft məhsullarının maye halında xətti merkaptanlardan təmizlənməsi isə natrium plumbit, kalsium hipoxlorit, mis (II) xloriddən istifadə etməklə həyata keçirilir.

Daha mürəkkəb quruluşa malik olan kükürlü birləşmələrin – tiofenlərin, disulfidlərin və yüksək molekululu merkaptanlı birləşmələrin təmizlənməsi üçün hidrotəmizləmə metodu daha səmərəli hesab edilir [4]. Bu metodla həyata keçirilən hidrotəmizləmə prosesi hidrogenin 3 MPa və bəzən daha çox parsial təzyiqdə, 1000⁰ C-dən az olmayan temperaturda alüminium-kobalt-molibden və alüminium-nikel-molibden katalizatorlarının iştirakı ilə həyata keçirilən prosesdir. Hidrotəmizlənmədə əsas məqsəd kükürlü üzvi birləşmələrin destruktiv hidrotəmizlənməsini təmin etməkdən ibarətdir.

Kükürlü üzvi birləşmələrin hidrogenolizinin ilkin mərhələsi kükürd-karbon rabitəsinin qırılmasından əmələ gələn qəlpələrə hidrogenin birləşməsini təmin etməkdən ibarətdir ki, bunun da nəticəsində müvafiq C–H rabitəli karbohidrogenlər və S–H rabitəli hidrogen sulfid əmələ gəlir.

Hal-hazırda neftin ilkin emalı zamanı ayrı-ayrı fraksiyaların, yüngül və ağır qazlarda demerkaptanizasiyası metodu geniş yayılmışdır. Bu metod qeyrisimmetrik RSH tipli merkaptanların qələvi mühitində RSOOM duzlarına, simmetrik merkaptanların isə xüsusi katalizatorlar iştirakı ilə neytral disulfid birləşmələrinə çevrilməsi – RSSR prinsipinə əsaslanır.

Bundan başqa, ferrosen əsaslı üzvi liqandlı manqan və kobalt tərkibli klaster birləşmələr sintez edilərək onların bəzi kükürlü neft məhsullarının demerkaptanizasiyası üçün onların istər stexiometrik, istərsə də katalitik imkanları tədqiq edilmişdir. Bu klaster birləşmələrin merkaptanlarla reaksiyaya girmə qabiliyyətləri iki istiqamətdə tədqiq edilmişdir. Onlardan biri, klasterlərlə bəzi merkaptanların stexiometrik reaksiyalarla qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tədqiqi, digəri isə klasterlərin bəzi seolit daşıyıcıları ilə əmələ gətirdikləri katalitik sistemlərlə kükürlü neft məhsullarının demerkaptanizasiyası prosesində istifadə imkanlarının araşdırılmasından ibarətdir.

Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, həm Fe–Mn, həm də Fe–Co əsaslı klaster birləşmələri H_2S , $n-C_4H_9SH$ birləşmələri ilə stexiometrik reaksiyaya girərək müvafiq mono sulfidlər əmələ gətirir.

Yuxarıda söylənilənləri nəzərə alsaq, görmək olar ki, kükürlü neft məhsullarının merkaptan və s. kükürlü birləşmələrdən təmizlənməsi müasir yanacaq-energetika komplekslərinin həll edəcəyi ən vacib məsələlərdən biridir.

Beləliklə də, kükürlü neft məhsullarının təmizlənməsi əsasən elmi və praktiki baxımdan böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onlardan biri texniki məsələdir ki, bu da kükürlü birləşmələri karbohidrogen yanacaqlarından istifadəsi zamanı korroziya hesabına mühərrikin çox hissəsinin bu birləşmələr hesabına daha tez sıradan çıxmasına, ikincisi isə mühərrikin normal işləməməsi hesabına ətrafa buraxılan qazların miqdarının kəskin şəkildə çoxalmasına, bununla isə ekoloji durumun daha kəskin şəkil almasına gətirib çıxarır.

Bildiyimiz kimi, hal-hazırda kükürlü qazların atmosferdə çoxalması ciddi fəsadlar törədən səbəblərə gətirib çıxarır. İstixana effektinin törənməsinə səbəb olan kükürd qazları, həmçinin turş yağışların çoxalmasına gətirib çıxarır ki, bu da canlı orqanizmlərlə yanaşı, həm də kənd təsərrüfatına ciddi ziyan vurur. Ona görə də, ekologiyamızın qorunması məqsədilə, kükürd qazlarının atmosferə verilməsi mənbəyi olan nəqliyyat, kimyəvi müəssisələr, dağ-süxur mədəni və s. üçün bu qazların bacarılan qədər atmosferə verilməsi prosesinin minimuma endirilməsinin həlli yollarının tapılması günün vacib məsələlərindənədir.

Müəyyənləşdirilmişdir ki, məsələn, tərkibində kükürdün ümumi miqdarı 175 mq/l olan merkaptanlı neft məhsulu (Qazaxstanın düzdistillə benzini) 1 mmol ferrosenildimetil-karbinol ilə əks soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbada bir neçə dəqiqə ərzində qaynadıldıqda benzinin bulanması müşahidə olunmuş, onun tərkibində olan merkaptanlı üzvi birləşmələr demerkaptanizasiyaya uğradılmaqla neft məhsulu 0,03%-dək təmizlənmişdir.

Qaynadılmadan sonra benzin fraksiyası bir neçə gün sakit saxlanıldıqda kolbanın dibində çökmə müşahidə edilmişdir. Bu isə kükürlü məhsulların alınmadan sonra çökməsinə dəlalət edir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, çöküntünün əsasını FeS təşkil edir [5]. Ferroseniltioefirlərdə mərkəzi atom olan Fe atomu ilə S arasında birbaşa Fe...S koordinasiya əlaqəsi mövcuddur ki, bu da nəticədə asanlıqla FeS alınmasını təmin edir [7].

Ferrosenilkarbinolların istər H_2S , istərsə də $n-C_4H_9SH$ ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının gedişi zamanı S–H və C–S rabitələrinin qırılması və bu zaman alınması nəzərdə tutulan müvafiq tioefirlərin quruluşlarının öyrənilməsində İQ-spektral metoddan istifadə edilmişdir [6, 7].

Məlum olmuşdur ki, İQ-spektrdə ferrosenilkarbinollar üçün OH qrupuna uyğun rəqs tezliyi sahənin 3620 sm^{-1} hissəsində, S–H qrupuna uyğun rəqs tezliyi isə sahənin 2525 sm^{-1} hissəsində olur. Müvafiq karbinol və tioefirlər üçün isə C–O və C–S rəqs tezliklərinin udulma zolaqları ν_{C-O} $1260\text{--}1280\text{ sm}^{-1}$ və ν_{C-S} $1135\text{--}152\text{ sm}^{-1}$ sahədə yerləşirlər [8].

Beləliklə, baxılan məqalədə ferrosenilkarbinolların (alkil əvəzli) müvafiq kükürlü birləşmələrlə tio efirləri sintez edilmişdir. Bu reaksiyalar praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, ferrosenilkarbinolların neftin fraksiyalarına əlavə

edilməsi əsasında tio birləşmələr alınır ki, bu reaksiyalardan neft məhsullarının demerkaptanizasiyası məqsədilə istifadə edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Несмеянов А.Н., Вильчевская В.Д., Кочеткова Н.С. и др. Электрофильное замещение в кислых средах. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1979, №4, с. 911.
2. Süleymanov G.Z., Litvişkov Y.N., Qədirova E.M. Fazalararası kataliz şəraitində yeni ferrosenilkarbinol birləşmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // Azərb. kimya jurnalı, 2006, №1, s. 37.
3. Перевалова Э.Г., Чуранов С.С. Сульфирование ферроцена. // ДАН СССР, 1987, т. 214, №2, с.335.
4. Химия нефти и газа // Под ред. В.А.Прооскуракова и А.Е. Дрыбкина. Л.: Химия, 1981, 359 с.
5. Химия органических соединений серы / Под ред. д.х.н. Л.И.Беленького. М.: Химия, 1988, 320 с.
6. Сильверстейн Ф., Басслер Г., Лефрил Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 203 с.
7. Məmmədov E.Ş., Süleymanov G.Z., Litvişkov Y.N. Ferrosenin pirokondensatla alkillaşdırılması üsulu /Az.R.Patenti, 2006, №0220.
8. Qədirova E.M. Yeni ferrosenilkarbinol metalkomplekslərinin fazalararası kataliz mühitində alınma reaksiyalarının tədqiqi //Az. Kimya jurnalı, 2008, №3, s.171.

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛЬНЫХ ТИО ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Э.М.КАДЫРОВА

РЕЗЮМЕ

Нами было исследовано реакции H_2S и некоторых меркаптанов с ферроценилкарбинолами и было получено ферроценил тио эфирные производные, процесс происходил в $20-40^{\circ}C$ температурном интервале в среде тетрагидрофуран (ТГФ), соотношение реагентов был взят 1:1 и 1:2. С методом ИК-спектроскопии исследовались полученные тио эфиры.

Ключевые слова: ферроценилкарбинол, меркаптаны, тио эфирные производные

THE SYNTHESIS OF FERROCENYL CARBINOL TIO ETHER DERIVATIVES

E.M.GADIROVA

SUMMARY

Reactions of H_2S and some mercaptans with ferrocenylcarbinols have been studied. The process took place at $20-40^{\circ}C$ temperature, in tetrahydrofurane (THF) medium, and the ratio of the reagents was 1:1 and 1:2. The synthesized tio ethers were studied by IR-spectral method.

Key words: ferrocenylcarbinols, mercaptans, tio ether derivatives

Redaksiyaya daxil oldu: 09.09.2013-cü il.

Çapa imzalandı: 29.10.2013-cü il.