

# İon mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun bis-dibenzoat-, bis-p-dixlordibenzoat efirlərinin sintezi

P.M. Kərimov, k.ü.f.d.,  
O.M. Ələsgərova, k.ü.f.d., L.M. Saadova,  
G.Q. Nəsibova, k.ü.f.d., E.M. Quliyeva, k.ü.f.d.  
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** benzoat və p-xlorbenzoat turşusu, etilenqlikol, ion mayesi, mürəkkəb efir, antioksidant, dizel yanacağı.

DOI.10.37474/0365-8554/2022-9-55-59

e-mail: ay\_ten\_babayeva@yahoo.com

**Sintez bis-dibenzoat-, bis-p-dixlorodibenzoat efiriv etilenqlikolya in prısutstviy iyonno-zhidkogo katalizatora**

**The synthesis of bis-dibenzoat-, bis-p-dichloro-dibenzoat ethers of ethylene-glycol in the presence of ionic-liquid catalyst**

P.M. Kerimov, d.f.x.n., O.M. Aleskerova, d.f.x.n., L.M. Saadova, G.G. Nasibova, d.f.x.n., E.M. Guliyeva, d.f.x.n.  
İnstitut nefteximicheskix protsessov

P.M. Kerimov, PhD in Ch. Sc., O.M. Alesgerova, PhD in Ch. Sc., L.M. Saadova, G.G. Nasibova, PhD in Ch. Sc., E.M. Guliyeva, PhD in Ch. Sc.  
Institute for Petrochemical Processes

**Ключевые слова:** бензойная и п-хлорбензойная кислоты, этиленгликоль, ионная жидкость, сложный эфир, антиоксидант, дизельное топливо.

**Keywords:** benzoic and p-benzoic acids, ethylene-glycol, ionic liquid, compound ether, antioxidant, diesel fuel.

Na основе бензойной, п-хлорбензойной кислот и этиленгликоля при соотношении 2:1,2, температуре 110 °C и продолжительности реакции 6-7 ч в присутствии ионно-жидкостного катализатора n-метилпирролидон-гидросульфата были синтезированы бис-дibenzoat и бис-p-dixlorodibenzoat efiriv etilenqlikolya с выходом 82-92 %, соответственно. Определены физико-химические показатели синтезированных сложных эфиров и спектрально идентифицирована их структура. Синтезированные сложные эфиры были протестированы на повышение устойчивости дизельного топлива к термоокислению.

Bis-dibenzoat and bis-p-dichloro-dibenzoat ethers of ethylene-glycol with 82-92 % of yield correspondingly were synthesized based on the benzoic, p-chlorobenzoic acids and ethylene-glycol in the ratio of 2:1,2, at 110 °C temperature and 6-7 hours of reaction duration in the presence of ionic liquid catalyst of n-methylpyrrolidone-hydrosulphate. The physical-chemical parameters of synthesized compound ethers have been specified and their structure identified spectrally. Synthesized compound ethers have been tested on the steadiness of diesel fuel against thermal oxidation.

İon mayesindən (1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat) istifadə etməklə karbon turşusu əsasında C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sıra alifatik birləşmələrin mürəkkəb efirləri sintez olunmuş, efirləşmə prosesində reaksiyaya daxil olan komponentlərin molyar nisbətləri, temperatur, reaksiyanın aparılma müddətinin təsiri öyrənilmiş, çıxımı 85 % təşkil etmişdir. Bu efirlərin göstəriciləri analitik və spektral analiz üsulları ilə öyrənilmişdir. Sintez olunmuş efirlər dizel yanacaqlarında (D/Y) sınaqdan keçirilmiş və antioksidant, depressor aşqar kimi tövsiyə olunmuşdur [1].

Müəlliflər ion mayesi 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valeryan və kapron turşuları, eləcə də difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında divaleryanat, dikapronat efirlərini – spirt:turşu – 1.05:2 nisbətində, 80–90 °C temperaturda, 5 saat müddətində sintez etmiş və efirlərin çıxımı 85–90 % olmuşdur. Diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri müasir üsullarla yoxlanılmış və həmin efirlərin D/Y-lərdə antioksidant, depressant kimi istifadəsi tövsiyə edilmişdir [2].

Heterogen nano-TiO<sub>2</sub>(PC-500) və ion mayesi katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft turşuları (TNT) və benzil spirti əsasında turşu:spirt – 1.0:1.2 mol götürülməklə 110–120 °C-də 15–16 saat müddətində nano-TiO<sub>2</sub>(PC-500) katalizatorunun, 3–4 saat müddətində isə ion mayesinin iştirakı ilə 80–90 °C-də efirlər sintez edilmişdir. Göstərilən şəraitlərdə məqsədli məhsulun çıxımı müvafiq olaraq 85–90 % təşkil

etmişdir. Sintez edilmiş efrilər D/Y-də sınaqdan keçirilmiş və aşqar kimi tətbiq olunma imkanları müəyyən edilmişdir [3].

Tədqiqatçılar p-toluolsulfoturşu katalizatorunun iştirakında müxtəlif növ ion mayesinin iştirakı və karbon turşuları ilə spirtlərin efriləşməsi reaksiyalarını otaq temperaturunda aparmışlar. Müəyyən edilmişdir ki, efriləşmə reaksiyasının tarazlıq dənərsizliyini həlledici kimi tətbiq olunan ion mayesi idarə edir [4].

1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat katalizatorunun iştirakında TNT-nin monoetilenqlikol efrisi və benzo turşusu əsasında suayırıcı ksilol mühitində 140 °C temperaturda 5–6 saat müddətində etilenqlikolun qeyri-simmetrik benzoat-naftenat mürəkkəb efrisi 85 % çıxımla, nano-ZnO katalizatorunun iştirakında α- və β-naftolların monoetilenqlikol efriləri və sintetik neft turşuları əsasında etilenqlikolun sadə-mürəkkəb qarışıq diefriləri isə 140 °C-də 5–6 saat müddətində 80 % çıxımla sintez edilmişdir. Təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu efrilər D/Y-nin termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran səmərəli antioksidant kimi istifadə edilə bilər [5].

İon mayesi 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efrisi və TNT əsasında 1:1.1 mol nisbətində, 110 °C temperaturda 5–6 saat müddətində etilenqlikolun oleat-naftenat qeyri-simmetrik efrisi 80 % çıxımla sintez edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, həm etilenqlikolun monooleat, həm də oleat-naftenat efriləri D/Y-də termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə sınaqdan keçirilmişdir [6].

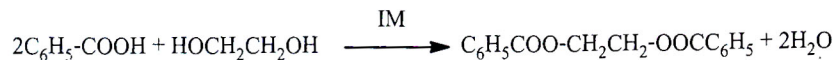
Məqalədə ion mayesi 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə α-naftil sirkə turşusu və TNT-nin monoetilenqlikol efrisi əsasında 1:1.2 mol nisbətində, 140 °C temperaturda, 3–4 saat müddətində etilenqlikolun naftenat-α-naftilasetat efrisi, TNT və α- və β-naftolların monoetilenqlikol efrisi əsasında isə 1:1.2 mol nisbətində, 140 °C temperaturda 4–5 saat müddətində TNT-nin müxtəlif radikal etilenqlikol efrilərinin sintezindən bəhs edilir. Göstərilən şəraitdə məqsədli məhsulun müvafiq olaraq çıxımı 75–80 % təşkil edir. Efrilərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və spektral üsullarla identifikasiya olunmuşdur. Bu efrilər D/Y-nin termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırma məqsədilə sınaqdan keçirilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, onların D/Y-də antioksidant kimi tətbiqi mümkündür [7].

Məqalədə məqsəd ion mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikol və benzo turşuları əsasında efrilərin sintezi və onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsidir. Efrilərin sintezində katalizator kimi istifadə edilən ion mayesi n-metilpirralidonhidrosulfatın turşu ədədi 560 mq KOH/q təşkil edir. Tədqiqatların aparılması üçün lazım olan ilkin maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

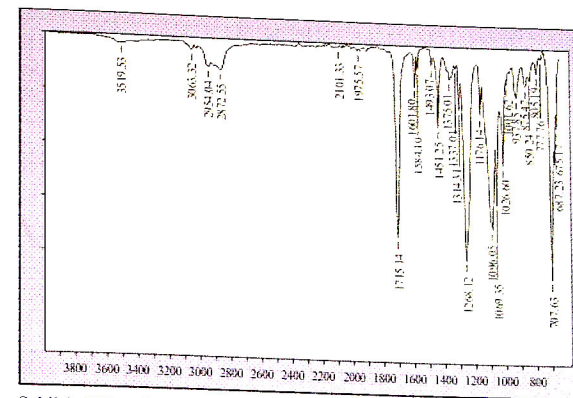
Cədvəl 1

Maddələr	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup>	Şüasındırma əmsali, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Turşu ədədi, mq KOH/q
Etilenqlikol	197-198	111.20	1.4317	0.03
Benzo turşusu	248-252	126.20	-	348.50
p-xlorbenzo turşusu	-	-	-	358.00

N-metilpirralidonhidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə benzo turşusunun etilenqlikol-bis-dibenzoat efrinin sintezi aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə aparılmışdır:



Qarışdırıcı, qızdırıcı, termometr, əks soyuducu, suayırıcı (Din-Stark) aparatı ilə təchiz olunmuş üç-boğazlı reaksiya kolbasına 25 q (0.2 mol) benzo turşusu, 8 q (0.12 mol) etilenqlikol, katalizator kimi N-metilpirralidonhidrosulfat (2 % kütlə benzo turşusuna görə hesablanmış) və 100 ml toluol yerləşdirilir. Reaksiyaya daxil olan komponentlər 110 °C temperaturda qarışdırılır və reaksiya 6–7 saat müddətində başa çatır. Reaksiya qarışığı otaq temperaturunda neytrallaşdırılır, yuyularaq həlledici (toluol) distillə olunur və efrilərdən süzülərək analiz edilir. Efrin çıxımı nəzəri çıxıma görə 92.5 % təşkil edir. Efrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Etilenqlikolun-bis-dibenzoat efrinin spektri Almaniyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometrində çəkilmiş və şəkil 1-də təsvir edilmişdir.

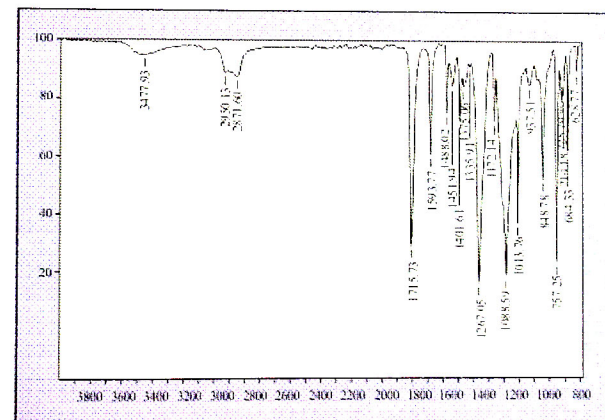
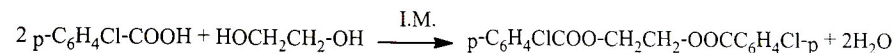


Şəkil 1. Etilenqlikolun bis-dibenzoat efrinin İQ-spektri

Etilenqlikolun bis-dibenzoat efrinin İQ-spektrində aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur:

- |   |  |
|---|--|
| 617, 687, 707, 777, 805, 850, 875, 937 sm <sup>-1</sup> | əvəzlanmış benzol halqası;   |
| 1026 sm <sup>-1</sup>                                   | C-O əlaqəsi;   |
| 1069, 1096, 1176 sm <sup>-1</sup>                       | sadə efrin C-O-C əlaqəsi;  |
| 1176, 1268 sm <sup>-1</sup>                             | mürəkkəb efrin C-O-C əlaqəsi;  |
| 1314, 1375, 1451, 1493, 2872, 2954 sm <sup>-1</sup>     | CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> və CH qruplarının C-H rabitəsinin defoimasiya və valent rəqsi; |
| 1584, 1601 sm <sup>-1</sup>                             | -HC=C- qrupunun C=C əlaqəsi;   |
| 1715 sm <sup>-1</sup>                                   | mürəkkəb efrin C=O əlaqəsi;  |
| 3063 sm <sup>-1</sup>                                   | -HC=C- qrupunun C-H əlaqəsi;   |
| 3519 sm <sup>-1</sup>                                   | -COH qrupunun O-H rabitəsinin valent rəqsi kimi interpretasiya etmək olar.                       |

Spektrin nəticəsi göstərir ki, sintez olunmuş efrin kimyəvi quruluşu doğrudur. Etilenqlikolun bis-p-dixloridbenzoat efrinin sintezi aşağıdakı reaksiya əsasında aparılmışdır:



Şəkil 2. Etilenqlikolun p-dixloridbenzoat efrinin İQ-spektri

0.5 l-lik reaksiya kolbasına 32 q (0.2 mol) p-monoxlorbenzoy turşusu, 8 q (0.12 mol) etilenqlikol, 2 % kütlə turşuya görə hesablanmış N-metilpirrolidondihidrosulfat katalizatoru və 100 ml toluol yerləşdirilərək reaksiya toluolun qaynama temperaturunda 5–6 saat müddətində aparılır. Həmin vaxtda suayırıcıda 4–5 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılmışdır. Reaksiyanın sonu reaksiya məhsulunun – qarışığının turşu ədədinin stabilliyi və ayrılan suyun miqdarı ilə təyin edilir. Reaksiya qarışığı otaq temperaturunda ayırıcı qıfə keçirilərək qələvinin 0.1 %-li sulu məhlulu ilə neytrallaşdırılıb yuyulur və su nasosunun köməkliliylə həlledici – toluol sona qədər distillə olunaraq ayrılır. Qalan quru efir filtdən süzülərək analiz olunur. Efirin çıxımı nəzəri çıxıma görə 88 % təşkil edir. Sintez edilmiş etilenqlikolun bis-p-dixlordibenzoat efirinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Sintez olunmuş efirin İQ-spektri şəkil 2-də təsvir edilmişdir.

Etilenqlikolun bis-p-dixlordibenzoat efirinin İQ-spektrində aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunmuşdur:

628, 684, 757 sm <sup>-1</sup>	C-Cl-əlaqəsi;
848, 937 sm <sup>-1</sup>	əvaz olunmuş benzol halqası;
1013 sm <sup>-1</sup>	C-O əlaqəsi;
1088 sm <sup>-1</sup>	sadə efirin C-O-C əlaqəsi;
1172, 1267 sm <sup>-1</sup>	mürəkkəb efirin C-O-C əlaqəsi;
1335, 1375, 1401, 1451, 1488, 2871, 2950 sm <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> və CH qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsi;
1593 sm <sup>-1</sup>	-HC=C- qrupunun C=C əlaqəsi;
1715 sm <sup>-1</sup>	mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
3477 sm <sup>-1</sup>	-COH qrupunun O-H rabitəsinin valent rəqsi kimi interpretasiya etmək olar.

Spektrin nəticəsi göstərir ki, sintez olunmuş efirin kimyəvi quruluşu doğrudur. Sintez olunmuş efiirlərin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Efiirlər	Şüasındırma əmsal, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ρ <sub>4</sub> <sup>20</sup> , kq/m <sup>3</sup>	Molekulyar refraksiya, MR <sub>D</sub>		Çıxım, %	Turşu ədədi, mqKOH/q
			təcürbi	nəzəri		
Etilenqlikolun bis-dibenzoat efiiri	1.4733	980.2	69.43	69.0	92.5	0.85
Etilenqlikolun bis-p-dixlordibenzoat efiiri	1.4731	1252.0	77.47	76.97	88.0	0.87

Sintez olunmuş mürəkkəb diefirin hər birindən 100 q nümunələr hazırlanmış və D/Y-də antioksidant xassəsi yoxlanılmışdır. D/Y-nin yanacaqlarının xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədilə hazırlanmış nümunələr NKPI-nin "Reaktiv və dizel yanacaqları" laboratoriyasında sınaqdan keçirilmişdir. Sınaq "LCAPT" laboratoriya aparatında 120 °C-də 4 saat müddətində mis lövhənin iştirakı ilə aparılmış, nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir: Nümunə 1-Etilenqlikolun bis-dibenzoat efiiri; Nümunə 2-Etilenqlikolun bis-dixlordibenzoat efiiri.

Cədvəl 3

Göstəricilər	Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağı	Nümunə 1	Nümunə 2	Qatılığın miqdarı, q
Termooksidləşmə stabilliyinin təyini, 120 °C-də 4 saat müddətində çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacağı	2.6	1.6	0.3	0.004 %

Cədvəldən göründüyü kimi, etilenqlikolun heteroaromatik efiiri (0.004 % qatılıqda) D/Y-də keyfiyyətli antioksidant kimi istifadə oluna bilər.

**Nəticə**

1. İon mayesi (N-metilpirrolidondihidrosulfat) katalizatorunun iştirakında etilenqlikolun bis-dibenzoat və bis-dixlordibenzoat efiirləri yüksək çıxımla sintez edilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və quruluşlar spektral üsulla müəyyənləşdirilmişdir.

2. Müəyyən edilmişdir ki, etilenqlikolun xlor tərkibli heteroaromatik bis-diefiri D/Y-də termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırən antioksidant kimi istifadə oluna bilər.

**Ədəbiyyat siyahısı**

1. *Akhmedova S.Z., Abbasov V.M., Suleymanova S.A.* и др. Синтезы сложных эфиров капроновой кислоты с алифатическими спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> в присутствии ионных жидкостей / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri" elmi-praktiki konfransı, Gəncə 2015, II hissə, s. 70.
2. *Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Nuriyev L.H., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Quliyeva E.M.* İon mayesi 1.4-dim etilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valerian, kapron turşuları və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefiirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2017, № 1, s. 33-36.
3. *Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K. və b.* Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) və ion-mayesi katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft turşusu əsasında benzil efirinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2016, № 6, s. 40-43.
4. *D. Souza J., Nagaraju N.* Esterification of salicylic acid with metanol/dimethyl carbonate over onion-molified metal oxides / Indian journal of chemical technology, 2007, v. 14, p. 292-300.
5. *Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Salmanova Ç.Q.* 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun benzonafatenat və sintetik neft turşusunun etilenqlikolnaftil efiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2019, № 3, s. 41-44.
6. *Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Əfəndiyeva L.M., Musayeva A.P., Quliyeva E.M.* İon mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efiiri və təbii neft turşusu əsasında qeyri-simmetrik oleat-naftenat diefiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2021, № 8, s. 39-43.
7. *Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Əfəndiyeva L.M., Əliyeva S.Q., Məmmədova N.Ə., Musayeva A.P.* İon mayesi və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun naftenat-α-naftilasetat və etilenqlikolun α,β- naftil-naftenat efiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, 2019, № 5, s. 121.

**References**

1. *Akhmedova S.Z., Abbasov V.M., Suleymanova S.A.* i dr. Синтезы сложных эфиров капроновой кислоты с алифатическими спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> в присутствии ионных жидкостей / Umummilli lider H.Aliyevin anadan olmasının 92-ji ildönümünə həsr olunmuş "Muasir biologiya ve kimyanin aktual problemleri" elmi-praktiki konfransı, Ganja, 2015, II hissə, s. 70.
2. *Kerimov P.M., Alesgerova O.M., Nuriyev L.H., Aliyeva S.G., Aghayev V.K., Guliyeva E.M.* İon mayesi 1.4-dimetilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valerian, kapron turşuları və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefiirlərin sintezi və tədqiqi // Azerbaijan neft təsərrüfatı, 2017, No 1, s. 33-36.
3. *Kerimov P.M., Alesgerova O.M., Aghayev V.K. ve b.* Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) ve ion-mayesi katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft turşusu əsasında benzil efirinin sintezi və tədqiqi // Azerbaijan neft təsərrüfatı, 2016, No 6, s. 40-43.
4. *D. Souza J., Nagaraju N.* Esterification of salicylic acid with metanol/dimethyl carbonate over onion-molified metal oxides / Indian journal of chemical technology, 2007, v. 14, pp. 292-300.
5. *Kerimov P.M., Alesgerova O.M., Aliyeva S.G., Aghayev V.K., Salmanova J.G.* 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun benzonafatenat və sintetik neft turşusunun etilenqlikolnaftil efiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azerbaijan neft təsərrüfatı, 2019, No 3, s. 41-44.
6. *Kerimov P.M., Alesgerova O.M., Afandiyeva L.M., Musayeva A.P., Guliyeva E.M.* İon mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efiiri və təbii neft turşusu əsasında qeyri-simmetrik oleat-naftenat diefiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azerbaijan neft təsərrüfatı, 2021, No 8, s. 39-43.
7. *Kerimov P.M., Alesgerova O.M., Afandiyeva L.M., Aliyeva S.G., Mammadova N.A., Musayeva A.P.* İon mayesi və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun naftenat-α-naftilasetat və etilenqlikolun α,β- naftil-naftenat efiirlərinin sintezi və tədqiqi // Azerbaijan Ali Texniki Mekteblərinin Kəberləri, 2019, No 5, s. 121.