

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На основе рукописи

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО–ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
(Fe(II), Fe (III), Co, Zn, Cu(II)) С БЕНЗОЙНОЙ,
1,2-, 1,4-БЕНЗОЛДИКАРБОНОВЫМИ И
1,2,4,5-БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ**

Специальность: 2303.01 – Неорганическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Алиева Фируза Бахрам кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку – 2021

Диссертационная работа выполнена в НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия» на базе АГНПУ.

Научные руководители: доктор химических наук, доцент
Бейбала Таджи оглы Усубалиев

доктор химических наук, доцент
Мина Керим кызы Муншиева

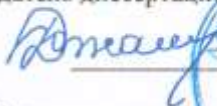
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Озбек Мисирхан оглы Алиев

доктор химических наук, профессор
Элман Магамед оглы Мовсумов

доктор химических наук, доцент
Наги Ибрагим оглы Ягубов

Диссертационный совет ED1.15 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе при Институте Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана

Председатель диссертационного совета:




доктор хим. наук, академик
Дильгам Бабир оглы Тагиев

Ученый секретарь диссертационного совета:



канд. хим. наук, доцент
Ульви Ахмед кызы Мамедова

Председатель научного семинара:



доктор хим. наук, профессор
Акиф Шыхан оглы Алиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень работы темы. Конструирование молекулярных супрамолекулярных материалов, содержащих макроскопические поры или обладающих канальной структурой, представляет собой сложную, но необыкновенно плодотворную область исследований. Подобные материалы могут найти применение в нефтехимической промышленности, в экологии для очистки окружающей среды, для селективного разделения фракций углеводородов, для получения чистых n-парафинов и олефинов, при обработке углеводородов, для депарафинизации нефтей, для разделения ненасыщенных соединений, для разделения веществ нормального и изостроения, для разделения рацематов и оптических изомеров и т.д.

К настоящему времени в перечисленных выше областях широко применялись кремнеземы и силикаты алюминия, обладающие микропористой структурой, термической устойчивостью, а также возможностью изменять размеры каркасных молекул при темплатном синтетическом подходе. К сожалению, этот метод не позволяет создавать более универсальные материалы, обладающие макропористой структурой, вследствие слишком простой природы строительных блоков.

Проведенные исследования показали, что более разнообразные супрамолекулярные материалы, содержащие макроскопические поры или обладающие канальной структурой, можно получить на основе неорганических координационных соединений.

При конструировании наноструктурных координационных соединений определяющую роль играет лиганд, так как, если лиганд достаточно большой, то между соединениями металлическими центрами будут образовываться большие полости, поэтому выбор лиганда имеет большое значение. Одним из таких лигандов могут стать многоосновные ароматические кислоты, в частности фталевая, терефталевая и пирометиллитовая кислоты. Эти кислоты имеют достаточную длину и жесткость образуют с металлами полимеры с канальными слоистыми структурами. Эти супрамолекулярные

структуры на основе координационных полимеров могут образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур, приводящих к созданию нанотехнологии, наноматериалов, отличающихся уникальными свойствами и перспективами применения.

Таким образом, настоящее исследование посвящено получению координационных соединений металлов с многоосновными кислотами, в частности, орто-, пара-, фталевой и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотами.

Цель работы. Исследование комплексообразования многоосновных ароматических карбоновых кислот, таких, как фталевая, терефталевая и пиромеллитовая с металлами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- получить супрамолекулярные соединения двухвалентного и трехвалентного железа с бензойной фталевой и терефталевой кислотами в слабокислой среде;

- получить супрамолекулярные соединения кобальта, цинка, меди, двухвалентного и трехвалентного железа с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой в слабокислой среде;

- структурно, физико-химическое исследование полученных соединений;

- изучение процесса термической деструкции полученных соединений;

- применение наноструктурных координационных полимеров для улучшения реологических свойств, тяжелых нефтей.

Методы исследования. Достоверность результатов исследований, на которые опираются научные положения и выводы, обосновывается на применении современных физико-химических методов элементного (CHNSO<<F>>фирмы CarloERBA), рентгенофазового (Commander Sample ID (CoupledTwo Thet/Theta WL. 1.54060), ИК-спектроскопического (SPECORD-M80400-4000см-1), термографического (NETZCH STA449F3A-0836M), электронно-микроскопического (сканирующий электронный микроскоп марки CarelZeissSigma) анализов и экспериментальные методы определения плотности

(ГОСТ 3900-85), кинематической вязкости (ГОСТ 33-2000), давления насыщенных паров (ГОСТ 1756), содержания асфальто-смолистых веществ (ГОСТ 11858), парафина (ГОСТ 11851-85 нефть) и др. нефтей и нефтепродуктов.

Научные результаты, которые включены в диссертацию, получены индивидуально, частично в соавторстве.

В совместных исследованиях автору принадлежит основной научный вклад при постановке проблемы и ее решении.

Положения, вносимые на защиту.

- Синтезированные супрамолекулярные соединения имеют полимерную слоистую структуру, содержащую каналы и макроскопические поры, имеющую возможность изменять размеры при темплатном синтетическом подходе, способные образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур, приводящих к созданию нанотехнологии, наноматериалов, отличающихся уникальными свойствами и перспективами применения.
- Результаты синтеза и исследования супрамолекулярных соединений, позволили установить тот факт, что фталат и терефталат железа (II) и (III) независимо от валентности металла образуют соединения с одной и той же химической формулой.
- Результаты синтеза и исследования супрамолекулярных соединений позволили установить, тот факт, что 1,2,4,5-бензолтетракарбонаты железа (II) и (III) в отличие от фталатов и терефталатов образуют соединения с разной химической формулой.
- Координационные полимеры впервые применены для улучшения реологических свойств тяжелых нефтей. Установлено, что композиты на основе координационных полимеров снижают кинематическую вязкость товарных нефтей, обеспечивают эффективную транспортировку их в трубопроводе, увеличивают нефтеотдачу скважин, эффективно вымывают асфальтеносмолопарафинистые отложения из кавитационных зон, образующиеся в трубопроводах.

- Выяснен механизм действия реагентов на реологические свойства тяжелых нефтей и пр.

Научная новизна исследования. Впервые синтезированы и проведены систематические структурно-химические исследования супрамолекулярных соединений металлов с многоосновными ароматическими карбоновыми кислотами, такими, как фталевая, терефталевая и пиромеллитовая. В результате исследований установлено, что все синтезированные соединения имеют полимерно-слоистую структуру.

Координационные полимеры впервые применены для улучшения реологических свойств тяжелых нефтей. Установлено, что полимеры при взаимодействии с нефтью, полностью разрушая асфальтеносмолопарафинистые отложения (АСПО) обеспечивают равное распределение их в нефти, в связи с чем, улучшаются реологические свойства нефти.

Теоретическая и практическая ценность исследования. Установленные структурно-химические особенности полученных соединений с фталевой, терефталевой и пиромеллитовой кислотами и деструкции их могут быть использованы для реализации новых соединений со структурами, имеющих практически важные свойства.

Композиты на основе некоторых синтезированных координационных полимеров могут быть достойно использованы в нефтяной промышленности, в частности для улучшения нефтеотдачи пластов и скважин, для снижения вязкости тяжелых товарных нефтей с целью эффективной транспортировки их по трубопроводам, для промывания кавитационных зон и АСПО, образующихся в трубопроводе и резервуарах, соответственно.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Третья Всероссийская Конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва, 2014); Международной научно-практической конференции «Хазарнефтгазятаг-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 2018 8th 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).

Название организации, выполняемой диссертационной работы. Диссертационная работа выполнена в НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия» на базе АГНПУ.

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит 154 (164676, без списка литературы) страницы компьютерного текста, в том числе 47 рисунка, 16 таблиц и список литературы, включающий 124 наименований. Она состоит из введения (7733), 5 глав (153260), основных выводов и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность выбранной темы, цель её, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В **первой главе** проанализированы результаты литературных материалов по карбоксилатам металлов с бензолдикарбоновыми (о- и п- фталевыми) кислотами, приведены данные по их структурно-химическому исследованию. Показана возможность получения на их основе различных клатратных соединений (соединений включения). Установлено, что комплексы переходных металлов с двухосновными карбоновыми кислотами интересны с научной и практической точек зрения, так как все они обладают полимерными структурами, между слоями можно вместить соответствующие по их молекулярным размерам и геометрической форме «гостевые молекулы», т.е. можно прогнозировать получение самосборкой клатратных соединений с различными структурами и составами.

Вышеназванные комплексы обеспечивают создание

более совершенных – объемных сорбентов. Поэтому представляет интерес синтез и исследование комплексов металлов с многоосновными карбоновыми кислотами.

Во **второй главе** представлены условия синтеза и исследования различными физико-химическими методами анализа комплексных соединений металлов Fe(II), Fe(III) с бензойной и 1,2, 1,4-бензолдикарбоновыми (о- и п-фталевыми) кислотами и Co, Zn, Cu(II), Fe (II) и Fe(III) с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) кислотой.

Исходные комплексы с вышеназванными кислотами синтезировались взаимодействием водных растворов металлов с натриевой солью этих кислот при соответствующих мольных соотношениях в слабокислой среде.

Полученные продукты исследовались методами элементного, рентгенографического (РФА), термографического (ДТА) и ИК-спектроскопического анализов.

Элементный состав полученных кристаллов определяли методом газовой хроматографии на анализаторе CHNSO<<F>> фирмы CarloERBA. Содержание металлов рассчитывали из кривой ТГ дериватограммы по количеству оксида, полученного после нагревания до 800⁰С.

Рентгенографический анализ проводился на приборе CommanderSample ID (CoupledTwoThet/Theta)WL.1.54060.

Дериватограммы снимались на дериватографе NETZCHSTA 449F3A-0836-M(Диапазон 20/10.0 (К/мин)/800). ИК-спектры снимались на спектрографе SPECORD-M80 в области 400-4000см⁻¹. Образец готовили в виде суспензий в вазелиновом масле при комнатной температуре.

Во **второй главе** так же дано методы определения характеристики нефтей, такие как плотности (ГОСТ 3900-85), кинематической вязкости и вычисление динамической вязкости. В соответствии с принятым стандартом 33-200, кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей, давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов (ГОСТ 1756), количество асфальтово-смолистых веществ в нефти и

нефтепродуктах (ГОСТ 11858), количество парафинов (ГОСТ 11851-85 Нефть).

Сущность метода определения кинематической вязкости нефти и расчет динамической вязкости заключается в измерении калиброванным стеклянным вязкозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вязкозиметра.

Динамическую вязкость определяют как произведение кинематической вязкости жидкости на ее плотность.

С целью изучения влияния этих комплексов на реологические свойства нефтей были проведены исследования по определению плотности, динамической и кинематической вязкости. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20⁰С.

В **третьей главе** диссертации представлены структурно-химические исследования карбоксилатов железа (II) и (III) с бензойной, фталевой и терефталевой кислотами.

1. Комплексы железа (II) и (III) с бензойной кислотой.

Рентгенограммы этих комплексов показали, что они изоструктурны и состоят из одной фазы.

По данным элементного анализа был сделан вывод, что оба комплекса имеют одинаковый состав и химическую формулу, отвечающую моноакватрибензоатомоножелеза (III). Для проверки достоверности полученных результатов были проведены ИК-спектроскопический и термографический анализы.

Сравнение ИК-спектров кислоты и комплексных соединений показало, что в ИК-спектре комплексного соединения дибензоатомоножелеза (II) асимметричный (ν_{as}) и симметричный (ν_s) полосы поглощения в области 1720 и 1330 см^{-1} , относящиеся к карбоксильным группам, смещаются соответственно к области 1600, 1563, 1521 и 1307, 1406 и 1492 см^{-1} . Разница между

частотами валентных колебаний карбоксильной группы $\nu_{(C=O)}$ и $\nu_{(C-O)}$ составляет, соответственно, 293, 157 и 29 см^{-1} . Это означает, что карбоксиланион с металлом координируется монодентатно и бидентатно мостиково, то есть комплексное соединение имеет полимерную структуру. В дополнении к вышесказанному, в области 3613 см^{-1} ИК-спектра имеется полоса поглощения, относящаяся к кристаллизационной молекуле воды.

А в ИК-спектре комплексного соединения моноакватрибензоатомоножелеза (III) наблюдаются полосы поглощения при 1602, 1317, 1564, 1417, 1521 и 1493 см^{-1} , которые относятся к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) полосам поглощения карбоксильной группы бензоатного аниона. Разница между частотами валентных колебаний карбоксильной группы $\nu_{as}(C=O)$ и $\nu_s(C-O)$ составляет, соответственно, 258, 148 и 28 см^{-1} . Это означает, что карбоксильные группы имеют монодентатную и бидентатно-мостиковую структуру. Кроме этого, в ИК-спектре в области 3000 – 3600 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения с максимумом 3404 см^{-1} , что относится к кристаллизационной воде [3].

Термический анализ комплексов показывает, что их разложение начинается с 47⁰С и в температурном интервале 47-170⁰С процесс сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 150⁰С, что отвечает потере одной молекулы кристаллизационной воды. Разложение безводных комплексов начинается при 170⁰С и в температурном интервале 300-500⁰С наблюдаются три четкие экзотермические эффекты при 336;383; и 400⁰С. Общая потеря массы при этом, составляет экспериментально 69.94 % (выч. 77.57 %). В виде конечного продукта остается Fe_2O_3 и его масса составляет 27.28 % (вычислено 29,31%).

Сложный характер ДТА показывает, что на этом этапе образуются и выгорают многочисленные промежуточные органические соединения и протекают каталитические процессы, катализатором в которых возможно является Fe_2O_3 , конечный продукт выгорания. Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что полученные

комплексы имеют одинаковый химический состав и структуру.

2. Комплексы железа (II) и (III) фталевой кислотой.

Значительный интерес к фталатам и терефталатам различных металлов, определяется их возможностями быть заменителями природных молекулярных сит и адсорбентов, что объясняется пористыми слоистыми полимерными их структурами. Комплексы железа (II) и (III) фталевой кислотой были исследованы методами РФА, ДТА, ИК-спектроскопии и элементного анализом [2,6,8,13].

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные продукты состоят из одной фазы и не очень высококристалличны. На дифрактограмме имеются четкие интенсивные максимумы, которые распространены по всем углам. Параметры элементарной ячейки обоих комплексов равны: $a=11,25$, $b=8,61$, $c=10,56\text{Å}$.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что в комплексе существуют два типа связывания карбоксильных групп: монодентатный и мостиковый, т.е. два кислотных аниона фталевой кислоты связаны с металлом монодентатно, а третий образует мостик между металлами.

Термический анализ комплекса показал, что оно устойчиво до 240°C . Начиная с этой температуры, происходит разложение безводного комплексного соединения до 480°C с единственным максимумом при 416°C . При этом потеря веса составляет 52,4%. Остаточная масса равна 47,6%, что соответствует конечному продукту термолиза Fe_2O_3 .

Результаты проводимых исследований показали, что комплексные соединения, полученные из двух и трехвалентного железа имеют одну и ту же химическую формулу.

В комплексе координационное число железа – четыре, а координационный полиэдр – плоский квадрат, что свойственно для комплексов трехвалентного железа.

3. Комплексы железа (II) и (III) терефталевой кислотой.

Эти комплексы также были исследованы методами РФА, ДТА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Из

рентгенограммы полученного соединения видно, что оно состоит из одной фазы и высококристаллическо. Распространение пиков по всей дифрактограмме, означает что оно имеет высокую симметрию и параметры элементарной ячейки приблизительно равны: $a=18,40$; $b=9,95$; $c=9,75\text{Å}$.

ИК-спектроскопическое исследование показывает, что карбоксильные анионы терефталевой кислоты имеют монодентатную и бидентатно мостиковую функции, в спектре также имеется широкая полоса в области $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, относящаяся к молекулам кристаллизационной воды. Термографическое исследование показывает, что разложение этого комплекса начинается с 150°C , и в температурном интервале $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$ сопровождается чётким, эндотермическим эффектом с двумя максимумами при 196 и 225°C , что соответствует удалению 4 молекул воды. Высокая температура удаления воды означает, что они в кристалле занимают различные позиции. Далее до 900°C происходит разложение безводного комплекса и выгорание органического остатка. Конечным продуктом разложения является Fe_2O_3 . Таким образом, окончательным физико-химическим исследованием выявлено, что комплексное соединение имеет химическую формулу $[\text{Fe}_2(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, что подтверждает результаты элементного анализа. Предполагается, что оно имеет полимерно-слоистую 3D структуру. Между слоями образуются колонки, атомы кислорода монодентатных карбоксильных групп образуют внутримолекулярные водородные связи с координационными молекулами воды. Молекулы воды в кристалле, как уже отмечалось, занимают различные позиции; две из них входят в координацию металла, а две другие находятся в межслоевых каналах. Они участвуют в образовании как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей.

Следует отметить, что выход продуктов, полученных из двухвалентного железа, очень низок. Это объясняется тем, что при смешивании исходных компонентов (соли железа (II) и

(III) и натриевой соли соответствующих кислот) образуются гексааквакомплексы железа (II) и (III) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. За счёт потери одного π_d -электрона $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ довольно легко окисляется до $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ и он при взаимодействии с анионами соответствующих кислот образует комплексные соединения. При этом наблюдается нехватка анионов бензойной, фталевой и терефталевой кислот соответственно [6,7,8].

Четвёртая глава этой работы посвящена структурно-химическому исследованию координационных соединений Fe(II), Fe(III), Co(II), Zn(II), Cu(II), с 1,2,4,5-бензолтетракарбонной кислотой. С целью получения более объёмных сорбентов были исследованы комплексы с многоосновной 1,2,4,5-бензолтетракарбонной – пиромеллитовой кислотой. Благодаря своей слоистой структуре они могут применяться в качестве молекулярных сит и адсорбентов, а также на их основе можно получить самосборкой невалентные соединения.

Из рентгенограммы комплекса Fe(II) с 1,2,4,5-бензолтетракарбонной пиромеллитовой кислотой (рис.1) видно, что это соединение высококристаллично и имеет высокую симметрию, так как максимумы расположены во всех углах. С индифференцированием дифрактограммы определены параметры его элементарной ячейки $a = 10,1, b = 18,24, c = 11,76 \text{ \AA}$.

Дифференциально-термический анализ показывает, что разложение комплекса начинается с 110°C в температурном интервале $110\text{--}205^\circ\text{C}$ и сопровождается неглубоким, но чётким эндотермическим эффектом с максимумом при 150°C , что соответствует удалению шести молекул воды в одну стадию. Достаточно высокая температура удаления ($110\text{--}205^\circ\text{C}$) с одним чётким эндотермическим эффектом говорит о том, что эти молекулы воды являются координационными и достаточно сильно связаны с центральным атомом. Промежуточный безводный комплекс устойчив до 300°C , что крайне редко встречается у комплексных соединений.

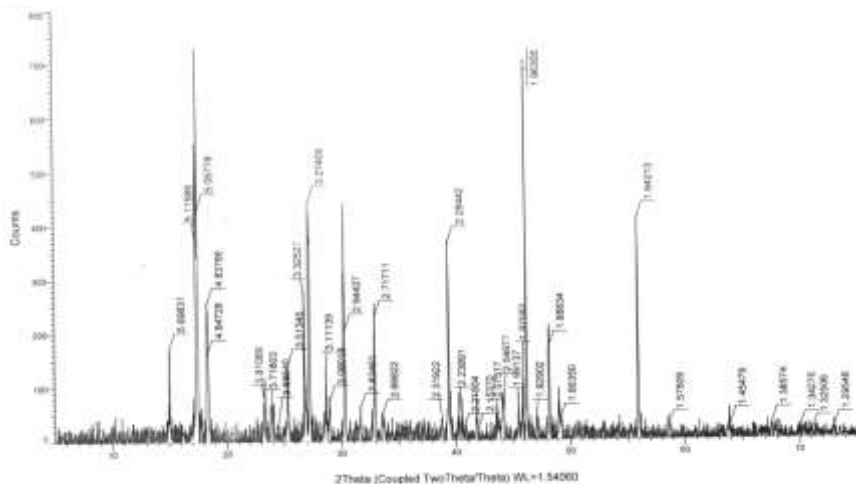
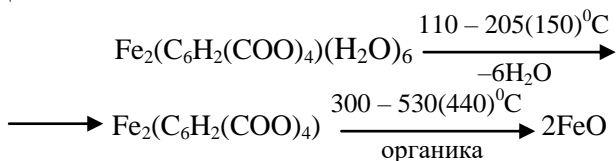


Рис. 1. Рентгенограмма комплексного соединения $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$

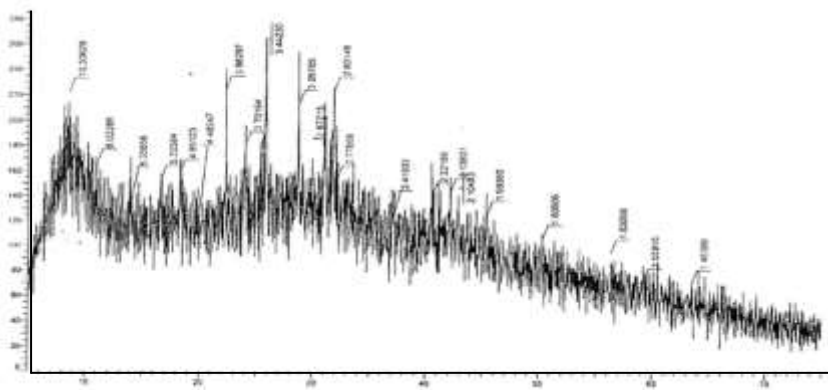
Далее в температурном интервале 300–530⁰С наблюдается разложение этого комплекса с одним четким экзотермическим эффектом при 440⁰С. В виде конечного продукта остается FeO. При этом потеря массы составляет экспериментально 51% (вычислено 49,79%). Таким образом, результаты термогравиметрического анализа показали, что синтезированный комплекс имеет химическую формулу $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$, что согласуется с данными элементного анализа и его твердофазное превращение происходит по следующей схеме:



Исследование комплекса методом ИК-спектроскопии показало, что все четыре карбоксильные группы пиромеллитовой кислоты связаны с центральным атомом идентично: в координацию железа (II) входят два атома

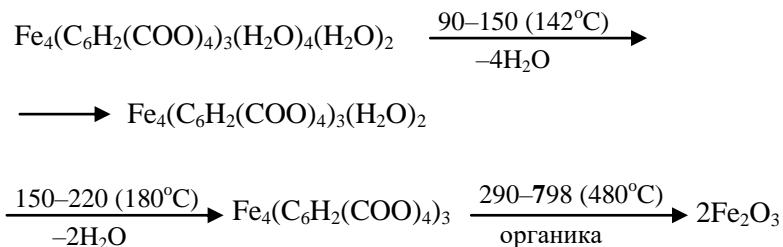
кислорода двух карбоксильных групп разных анионов и три атома кислорода трех молекул воды, т.е. центральный атом пятикоординированный координационный полиэдр – пирамида. По-видимому, координационносвязанные молекулы воды образуют внутримолекулярные водородные связи как с кислородами карбоксильных групп, так и между собой. В кристалле слои друг с другом также связаны водородными связями; таким образом, двумерная структура комплексного соединения превращается в 3D структуру[5,11,14,15,17].

Из рентгенограммы комплекса $\text{Fe(III)c } 1,2,4,5\text{-бензолтетракарбоновой кислотой}$ видно, что он не очень кристалличен, но имеет чёткие максимумы, которые расположены во всех углах дифрактограммы. Все пики идентифицируются под максимумами: 10,33; 15,92; 11,21Å, что показывает, что продукт состоит из одной фазы(рис.2).



соответствует удалению еще двух молекул воды. По этим данным можно сделать вывод, что на каждый атом металла приходится одна молекула воды. Карбоксильные группы, если монодендантны, то каждая молекула воды входит в координацию металла, и координационное число металла равно 4, что свойственно для комплексов Fe(III).

Начиная с 290⁰С до 798⁰С, происходит постепенное разложение безводного комплекса и полное выгорание органической части. Конечным продуктом разложения является Fe₂O₃. Схема твердофазного превращения полученного комплекса Fe₄(C₆H₂(COO)₄)₃(H₂O)₄)₃(H₂O)₂ приведена ниже.



Таким образом, координационное число Fe(III) соответствует 6, а координационный полиэдр- искаженный октаэдр. Две карбоксильные группы из трех занимают экваториальное положение и соединены с металлом как хелаты, а третья группа, находясь в аксиальном положении, играет роль мостика. Второе аксиальное положение занимает кислород молекулы воды и так образуются двумерные димерные слои. С помощью двух молекул воды, не входящих в координацию металла, эти двумерные димерные слои сшиваются между собой, превращая 2D структуру комплекса в 3D [11,16].

Как продолжение предыдущих работ, далее представлены результаты синтеза, физико- и структурно-химического исследования комплексного соединения кобальта (II) с пиромеллитовой кислотой [21].

Рентгенограмма комплексного соединения приведена на рис.3.

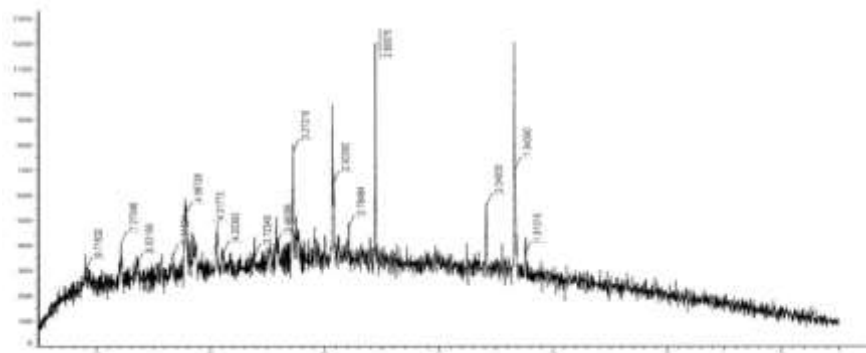
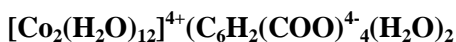


Рис.3. Рентгенограмма комплексного соединения



Рентгенограмма снята из монокристаллов яркорозового цвета в форме параллелепипеда. По расположению максимумов можно предполагать, что монокристаллы имеют моноклинную сингонию.

С индцированием рентгенограммы вычислены параметры элементарной ячейки: $a=9.716$, $b=13.06$, $c=14.54\text{Å}$ или 21.81Å . Сопоставление параметров элементарной ячейки настоящего соединения с параметрами элементарных ячеек известных комплексов из этой серии показало, что они не сильно отличаются. Возможно, синтезированное соединение изоморфно с ними (табл. 1). Однако, результаты проведенных исследований подтверждают, что исследуемое комплексное соединение имеет ионную структуру, в котором во внутренней сфере находится гексаакваион $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, а во внешней сфере- анион пиромеллитовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^-$ и две молекулы воды.

В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 458 и 542 см^{-1} относящиеся к вибрационным или крутильным колебаниям кристаллизационных молекул воды.

Кроме того, в ИК-спектре также наблюдается широкая полоса поглощения при $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания ОН-групп воды) и при $1663\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания НОН), которые характерны для кристаллизационных молекул воды.

Полосы поглощения при 1582 (ν_a) и 1376 cm^{-1} (ν_s) относятся к карбоксильным группам кислотного аниона. Значения разности величины $\Delta(\nu_a - \nu_s)$ составляет 206 cm^{-1} , что хорошо согласуется с подобными величинами ионных соединений.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического исследования показывают, что комплексное соединение имеет ионную структуру, то есть кобальт с пиромеллитовой кислотой образует гексааквакомплекс.

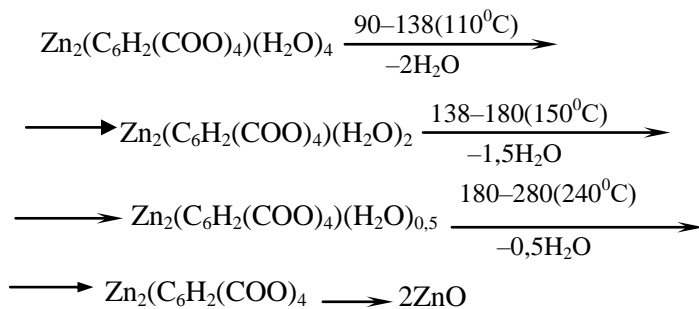
Термографический анализ показывает, что комплекс начинает разлагаться при 242°C в температурном интервале $242\text{--}331^\circ\text{C}$ и сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом с максимумом при 248°C и соответствует удалению 14 молекул воды. Экспериментальное значение потери массы при этом составляет 40.9% (вычислено 40.61%).

После полного удаления молекул воды сразу начинается разложение безводного комплексного соединения и сгорание органики. Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом в широком температурном интервале ($331\text{--}580^\circ\text{C}$) с максимумом при 530°C . При этом потеря массы составляет экспериментально 45.47% (вычислено 40.33%). В виде конечного продукта остается CoO . Масса конечного продукта экспериментально составляет 13.63% (вычислено 12.08%).

Важно отметить, что до начала разложения комплексного соединения (242°C) в термограмме наблюдается широкий, нечеткий и неглубокий эндотермический эффект без изменения массы в температурном интервале $154\text{--}242^\circ\text{C}$ с максимумом 213°C . Мы предполагаем, что на этом этапе процесса происходит перестройка кристаллической структуры комплексного соединения, точнее с повышением температуры ослабляется связь между металлом и кислородом молекулы воды и анион пиромеллитовой кислоты стремится к координации с центральным атомом. Слишком высокая температура не дает процессу дойти до конца и сразу начинается удаление воды. Также важно отметить, что

воды. После в интервале 138-180⁰С появляется второй эндотермический эффект с максимумом при 150⁰С, что соответствует удалению 1,5 моль воды. Затем появляется третий эндотермический эффект с максимумом при 240⁰С который соответствует удалению 0,5 моль воды.

Безводный промежуточный комплекс устойчив до 400⁰С, что крайне редко для комплексных соединений. В дальнейшем наблюдается разложение этого комплекса с большой скоростью в температурном интервале 400–600⁰С с единым четким экзотермическим эффектом с максимумом 520⁰С и конечным продуктом является ZnO. Масса конечного продукта экспериментально составляет 36% (вычислено 35,95%). Так как на кривой ТГ после полного разложения не наблюдается повышения массы, то можно заключить, что окисление иона цинка происходит за счет кислорода карбоксильных групп. На основании проведенных исследований полученный комплекс имеет химическую формулу Zn₂(C₆H₂(COO)₄)(H₂O)₄ и его твердофазное превращение приведено ниже:



Четыре молекулы воды покидают исследуемое комплексное соединение поэтапно из-за разной силы связи их с центральным атомом. В координацию центрального атома Zn(II) входят четыре атома кислорода двух карбонильных групп и два атома кислорода молекул воды. Центральный атом – шестикоординирован и координационный полиэдр-октаэдр.

Предполагается, что структура комплекса Zn₂(C₆H₂(COO)₄)(H₂O)₄ состоит из чередующихся слоев по оси 011, и в структуре каркасные поры находятся друг над другом,

образуя сквозные колонки, доступные для «гостевых молекул», следовательно на основе этого комплекса можно синтезировать серию невалентных соединений.

С целью доказать, что в отсутствие молекул кристаллизационной воды в комплексе не происходит смещение слоев, было синтезировано и исследовано комплексное соединение меди с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой. Из рентгенограммы этого соединения видно, что комплекс высококристаллический и имеет высокую симметрию, так как максимумы распределены по всей дифрактограмме. Вычислены параметры элементарной ячейки

$$a = 10,68; b = 19,11; c = 11,28 \text{ \AA}. [9,12].$$

Таблица 1

Параметры элементарных ячейки синтезированных соединений

Химические формулы	a, \AA	b, \AA	c, \AA	Молекулярный вес
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_{10}$	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
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$	9.76	13.06	14.54	620.188
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$		или 21.81		

Сопоставление параметров полученного вновь синтезированного комплекса с параметрами известного комплекса, структура которого расшифрована ($a=9,679$; $b=18,17$; $c=12,18\text{\AA}$), показывает, что параметры «a» и «b» увеличиваются, а параметр «c» уменьшается на 1 \AA по сравнению с параметрами известного. Это означает, что в полученном комплексе расстояние между слоями увеличивается на 1\AA . Учитывая то, что в известном комплексе слои между собой связаны водородными связями через кристаллизационные молекулы воды, то можно утверждать, что вновь полученном комплексе они отсутствуют.

Из термограммы видно, что разложение полученного комплекса начинается при 140°C в температурном интервале $140\text{--}192^{\circ}\text{C}$ и сопровождается неглубоким, эндотермическим эффектом с максимумом при 164°C , что соответствует удалению двух молекул воды. Экспериментальное значение потери массы составляет 7,4% (вычислено 8,71%). В температурном интервале $192\text{--}260^{\circ}\text{C}$ безводный комплекс устойчив. Далее в температурном интервале $260\text{--}610^{\circ}\text{C}$ с большой скоростью происходит разложение безводного комплекса и выгорание органические части молекулы, что сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом 340 ; 415 ; 560°C . (Потеря массы составляет – 48,6%) Сложный характер ДТА показывает, что на этом этапе образуются и выгорают многочисленные промежуточные органические продукты, что эти процессы являются каталитическими, в которых катализатором является CuO – конечный продукт разложения, что доказано рентгенофазовым анализом (потеря массы–44%). На основании этих исследований установлена химическая формула данного соединения $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, хорошо совпадающая с данными элементного анализа. Предполагается что, так как в этом комплексе отсутствуют кристаллизационные молекулы воды, то изолированные кристаллографические поры в кристалле будут лежать друг над другом и в результате получают сквозные колонки, способные включать в себя «гостевые молекулы».

В пятой главе этой работы рассматриваются современные взгляды на состояние проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в нефтепромысловом оборудовании и возможные методы ее решения. В главе перечислены основные факторы, влияющие на формирование АСПО. Особое внимание уделено групповому химическому составу исходного сырья и взаимному влиянию отдельных высокомолекулярных компонентов нефти на структурообразование в нефтяной системе при низких температурах. Показано влияние структурно-группового состава нефти на механизм формирования, состав и свойства АСПО. Дан краткий перечень существующих методов

предотвращения и удаления АСПО из нефтепромыслового оборудования. Более подробно рассмотрены химические методы, связанные с применением различных присадок, реагентов и удалителей. Дана краткая характеристика основных классов химических веществ, используемых при решении проблемы предотвращения и удаления АСПО. Показано, что для выбора наиболее эффективных с химической точки зрения путей предотвращения и удаления отложений органических веществ необходимо получение адекватного представления о составе, свойствах и строении исходной нефти и образующихся отложений. Указано, что существенным недостатком химического метода является сложность подбора эффективного реагента, связанная с постоянным изменением условий эксплуатации в процессе разработки месторождения.

Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с АСПО, проблема еще далека от разрешения и остается одной из важнейших в отечественной и зарубежной нефтедобывающих отраслях.

Результаты экспериментальных исследований показали, что реагенты БАФ-1 и БАФ-2 (техническое условное название реагентов) уменьшают вязкость нефтепродуктов, таких как тяжелая и сырая нефть, облегчают транспортировку из подземного пласта от места добычи до нефтеперерабатывающего завода или нефтехранилища, повышают добычу, очищают нефть и нефтепродукты от шламов в резервуарах[1,4,6,14,15,19,20,22,23].

На основе экспериментальных исследований разработан ряд технологий для нефтяной промышленности. Одной из задач является снижения вязкости товарных нефтей за счет улучшения реологических свойств.

Поставленная задача достигается способом снижения вязкости товарных нефтей, включающим обработку их композицией, имеющей состав (% мас.): 0,5-1,5% полимер, 0,08-0,15% сульфанола, остальное – вода; при этом в качестве полимера используют полимер формулы

$\{\text{Fe}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$, где $n = 500-1000$, при этом композицию смешивают с нефтью при соотношении: $1 \div 5 : 30$.

Новизной предлагаемой технологий является использование в качестве композиции на основе раствора наноструктурного координационного полимера, состоящего из аква-комплекса железа (III) с фталевой или терефталевой кислотами, также дополнительно содержащая сульфанол.

Наблюдаемый эффект достигается за счет особенностей структуры координационных полимеров (центральным атомом является железо (III), а лигандами *n*- или *o*- фталевые кислоты), в каркасе которых образуются колонки, имеющие форму гексагональной призмы, диаметром около 2,5 нм. Контакт таких материалов, имеющих полимерно-слоистую каркасную 3D структуру, с тяжелой нефтью, приводит к самопроизвольному образованию не валентных супрамолекулярных соединений с высокомолекулярными углеводородными и гетеросодержащими компонентами нефти, ответственными за повышенную вязкость углеводородной среды.

Приготовление композиции на основе полимера сводится к следующему: в емкость с водой при постоянном перемешивании вводят отмеренное количество сульфанола, после растворения которого, добавляют полимер, продолжая перемешивать в течении 5 минут. Процесс проводят при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: в нефть (месторождение Мурадханлы, Азербайджан) вводят композицию, представляющую собой раствор на основе наноструктурного координационного полимера железа (III) с фталевой или терефталевой кислотами. Водная композиция полимера смешивается с нефтью при соотношении раствор к сырью как $1 \div 5 : 30$. Необходимо также обратить внимание, что место ввода реагента должно быть расположено по технологическому потоку выше той точки, в которой необходимо обеспечить уменьшение вязкости. При этом кинематическая вязкость нефти уменьшается от 83,32 до 51,42 $\text{мм}^2/\text{сек}$.

Для выяснения механизма действия реагентов были проведены рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследования. Для проведения исследований к образцам нефти (по 300мл), взятым из одной и той же скважины, добавляли 40мл композитного раствора реагентов, а другой - оставляли без изменений и перегоняли их до получения гудроновой фракции.

Как известно, гудрон является сухим продуктом перегонки нефти при 450–600⁰С температуре (в зависимости от природы нефти) в вакуумных условиях и атмосферном давлении. Также известно, что при атмосферной и вакуумной перегонке химический состав нефтей не изменяется. Поэтому результаты анализов, полученных для сухих продуктов нефти, относятся непосредственно для самих нефтей.

Учитывая вышеизложенное, сухие продукты образцов нефтей подвергались рентгенофазовым и электронно-микроскопическим исследованиям. Полученные результаты приведены на рисунках 5,6,7 и 8 соответственно.

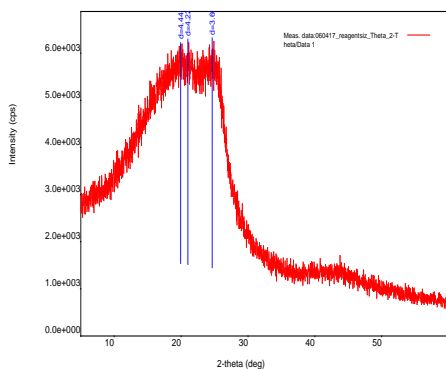


Рис.5. Рентгенограммасухого образца безреагентной нефти.

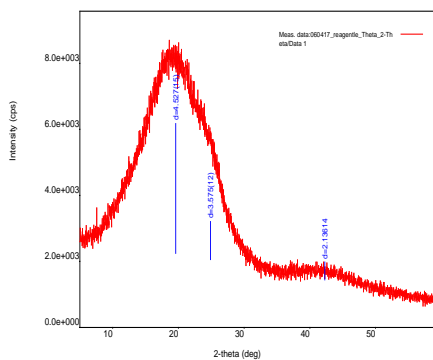


Рис.6. Рентгенограмма сухого образца нефти с реагентом.

Из рентгенограммы (рис.5) видно, что сухой продукт без реагентного образца состоит из ярковыраженных трех фаз с межплоскостными расстояниями 4.44, 4.22 и 3.64Å. На

рентгенограмме (рис.6), снятой из сухого образца продукта нефти с реагентом, третья фаза полностью исчезает и в первых двух фазах максимумы смещаются в малоугловые стороны, то есть межплоскостные расстояния увеличиваются. Это говорит о том, что после исчезновения третьей фазы структура 1-ой и 2-ой фазы изменяется и их кристалличность увеличивается.

Результаты электронно-микроскопического исследования безреагентного образца (рис.7) показали, что в сухом остатке присутствует ассоциат, состоящий из асфальтенов, смол и парафинов, ухудшающий реологические свойства нефтей.

Результаты электронно-микроскопического исследования образца с реагентом (рис.8) свидетельствуют о том, что в нем ассоциат находится в раздробленном виде и распределен в нефти равномерно, то есть находится в растворенном состоянии.

Исчезновение третьей фазы (рис.6) с межплоскостным расстоянием ($d=3,60$) показывает, что пористые реагенты (размер поры составляют приблизительно $\sim 20 \text{ \AA}$ БАФ-1 и БАФ-2 с третьей фазой образуют невалентные соединения с самоорганизацией и самоконструированием, то есть при взаимодействии реагента с нефтью возникают невалентные эскекинг-взаимодействия между пористыми координационными полимерами и хроматическими и гетероатомными макроассоциатами третьей фазы. Освободившиеся от третьей фазы первый и второй ассоциаты (АСПО) превращаются в мелкие частицы и растворяются в нефти. В связи с этим и улучшаются реологические свойства нефти. А увеличение межплоскостного расстояния первой и второй фаз показывает, что их структура меняется.

По результатам электронно-микроскопического анализа также ясно видно, что в сухом продукте без реагента нефти АСПО ассоциаты находятся в сплошной массе и ухудшают её свойства. А в сухом продукте нефти с реагентом АСПО ассоциаты раздроблены на мелкие частицы, то есть в нефти они распределены равномерно и поэтому улучшаются реологические свойства ее.

Это еще раз доказывает, что реагенты с хроматическими гетероатомами образуют невалентные соединения.

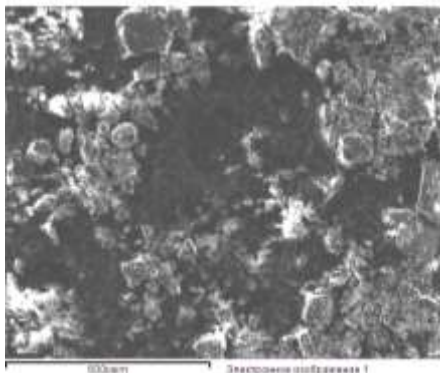


Рис.7.Электронно-микроскопическое изображение сухого образца нефти без реагента.

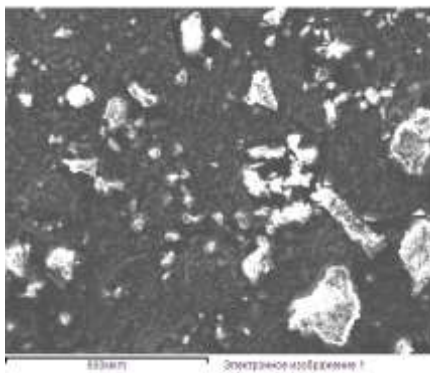


Рис.8.Электронно-микроскопическое изображение сухого образца нефти с реагентом.

Таким образом, результаты исследований показывают, что указанные реагенты могут решать все проблемы, возникающие с АСПО, в частности, улучшают нефтеотдачу скважин, снижая вязкость тяжелых нефтей, повышают эффективность транспортировки таких нефтей и обеспечивают эффективность очистки нефтяных резервуаров от отложений нефтей и нефтепродуктов, то есть технология на основе указанных реагентов является многофункциональной.

Также каталитическая активность фталатного комплекса железа (III), нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, было исследовано в окислении пропилена. В целях исследования каталитической активности Fe (III)-комплекса были приготовлены 0,5%-ные железосодержащие катализаторы.

Установлено, что 0,5%-ные железосодержащие катализаторы (0,5% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) проявляет высокую селективность при температуре 420⁰C[18].

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы карбоксилаты металлов с много основными карбоновыми кислотами, в частности с фталевой, терефталевой и пиромеллитовой кислотами:
 $\text{FeC}_6\text{H}_5(\text{COO})_3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3$; $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4$;
 $\text{Fe}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$;
 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^{4-}(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Zn}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$;
 $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_2$;
2. Установлено, что фталаты и терефталаты железа (II) и (III) независимо от валентности образуют с одинаковыми составом и структурой соединения, это объясняется тем, что аквакомплексы двухвалентного железа легко окисляется до трехвалентного.
3. Установлено, что карбоксилаты пиромеллитовой кислоты с железом (II) и (III) в отличие от фталатов и терефталатов образуют разные комплексы, отличающиеся по составу и структуре соединений.
4. Выявлено, что карбоксилаты металлов – меди, цинка, железа (II) и (III) имеют изоморфные слоисто-пористо-полимерные структуры.
5. Установлено, что комплексные соединения Со (II) с пиромеллитовой кислотой в отличии от комплексных соединений меди, цинка, железа (II) и (III) образует ионную структуру с химической формулой $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^{4-}(\text{H}_2\text{O})_2$
6. Реагенты БАФ-1 и БАФ-2 на основе координационных полимеров фталата и терефталата железа (III) впервые применены для эффективности транспортировки тяжелых товарных нефтей, для промывания нефтяных резервуаров от асфальтосмолопарафиновых отложений нефтей и нефтепродуктов, для промывания кавитационных зон в магистральных нефтепроводах. Получен акт применения и два патента от Евразийского патентного ведомства и два патента Азербайджанской Республики.
7. Впервые выявлен механизм действия реагента на реологические свойства тяжелых нефтей. Установлено, что

при взаимодействии реагентов с нефтью возникают невалентны ескекинг – взаимодействия между пористыми координационными полимерами и хроматическими, гетероатомами макроассоциатов, содержащимися в нефти, которые разрушают их на мелкие фрагменты, что обеспечивает снижение вязкости.

8. Выявлено, что комплексное соединение железа (III) с фталевой кислотой проявляет каталитическую активность в реакции окисления пропилена. Установлено, что 0,5%-ные железосодержащие катализаторы (0,5% Fe/ γ -Al₂O₃) проявляет высокую селективность при температуре 420⁰С.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в нижеперечисленных статьях и тезисах

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 моноква-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 тетраакватримерефталатодижелеза(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., Munshiyeva 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., Munshiyeva 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 tetracarboxilatdizinc (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- тетракарбоксилатной 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-tetracarboxyiron (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,10-13April,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 вязкоститоварных 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 Со(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

Защита диссертации состоится «29» июня 2021 года в 13⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета ED1.15 действующего на базе Института Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес: AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида,113

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана.

Автореферат разослан по соответствующим адресам « 27 » мая 2021 года.

Подписано в печать: 16.05.21

Формат бумаги: 60x84^{1/16}

Объем:37293

Тираж: 70