

## KİMYA CHEMISTRY

DOI: <http://www.doi.org/10.36719/2707-1146/22/87-94>

**Təranə Əli qızı Poladova**

Qərbi Kaspi Universiteti  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
teranepoladova@hotmail.com

**Ələsgər Dadaş oğlu Ağa-zadə**

Qərbi Kaspi Universiteti  
tibb elmləri doktoru, dosent  
alesgeragazade55@gmail.com

**Ülviyyə Nizami qızı Kərimova-Cəfərova**

Qərbi Kaspi Universiteti  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru  
ujapharova@gmail.com

### YENİ SƏTHİ-AKTİV HEKSADESİLETİLOLAMMONİUM ETANOT VƏ PENTANOAT DUZLARININ SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

#### Xülasə

Yüksək səthi aktivliyə malik olan katanion tipli səthi-aktiv duzların sintezi, tədqiqi və perspektivli tətbiq sahələrinin araşdırılması istiqamətində tədqiqat işləri aparılmışdır. Sintez edilmiş duzların əsas fiziki-kimyəvi göstəriciləri, o cümlədən ən mühüm səthi aktivlik parametrləri təyin olunmuşdur. Sintez edilmiş katanion duzun quruluşu İQ və UB spektroskopiyaya üsulları ilə identifikasiya edilmişdir. Alınmış duzların işığın dinamik səpilməsi metodu ilə müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarında zərrəciklərin ölçüləri də təyin edilmişdir.

Bu duzların səthi aktivliyi tenziometr vasitəsi ilə su-hava sərhədində halqanın qopması üsulu ilə tədqiq edilmiş, müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının elektrokonduktometriya üsulu ilə xüsusi elektrik keçiriciliyi təyin edilmişdir. Sintez edilmiş yeni duzların tətbiq yönümlü xassələrindən neftiyyəçilik qabiliyyətinin tədqiqinə xüsusi diqqət yetirilmişdir, çünki bu cür xassələrə malik olan səthi-aktiv reagentlər ekoloji cəhətdən təhlükəli olan nazik neft təbəqələrini su hövzələrinin səthindən kənar etməyə imkan verir.

**Açar sözlər:** *katanion duzlar, işığın dinamik səpilməsi metodu, heksadesiletolammonium xlorid, neftiyyəçilik, elektrokonduktometriya üsulu*

**Tarana Ali Poladova**

**Alasgar Dadash Agha-zade**

**Ulviyyə Nizami Karimova-Japharova**

### Synthesis and study of new surface-active hexadecylammonium ethanoate and pentanoate salts

#### Abstract

New surface-active cationic-hexadecylethylolammonium ethanoate and pentanoate salts have been synthesized on the basis of hexadecylammonium chloride salt. Composition and structure of these reagents have been identified by IR and UV spectroscopy methods. By tensiometric measurements, their high surface activity at the water-air border has been shown. By electroconductometric method, specific electrical conductivity of the aqueous solutions of the complexes has been determined. The diameters of the aggregates formed by the synthesized surfactants in aqueous solutions have been determined via dynamic light scattering method. Petroleum-collecting properties of the synthesized complexes (in the

pure state and in the form of 5% wt. aqueous solution) have been studied on the example of crude oil from the Pirallahi oil field in the Absheron Peninsula (Azerbaijan). The surfactant or its solution was added to a thin film (thickness 0.15-0.16 mm) of this petroleum on the surface of distilled water, fresh water and the Caspian Sea water (separately) in Petri dishes. By laboratory tests, their effectiveness for removal of ecologically-hazardous thin petroleum films from the water surface has been revealed. Since it was found that the presence of an alkyl radical in the composition of catanionic salts, as well as an increase in these radicals, contributes to an increase in the oil-collecting capacity.

**Keywords:** *catanionic salts, dynamic light scattering, hexadecylammonium chloride, petroleum collecting, electroconductometry method*

## Giriş

Magistral və mədən neft kəmərlərində, həmçinin neft məhsullarının nəqli zamanı qəza vəziyyətləri, tankerlərin tullantı və ballast sularının borddan kənara axıldılması, buruq quyularından neft atılmaları, sahiləki neft emalı zavodlarının tullantıları suların neft və neft məhsulları ilə çirklənməsinin əsas səbəblərindən hesab olunur (Hamdan, Fulmer, 2011: 101).

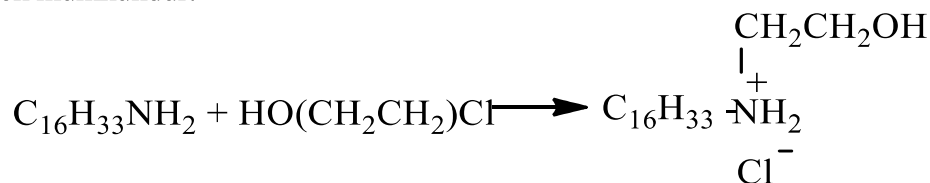
Neftin daha çox miqdarı qurudan dənizə çaylar vasitəsilə şəhər ərazilərini kanalizasiyalarına aparılan məişət tullantı suları və çirklərlə daxil olur. Hətta neft dağılması olmadıqda belə çoxsaylı quyular və buruq platformalarında olan sızmalar nəticəsində 0.1 mln t neft itirilir (Tadros, 2014: 235). Bir sıra sahil rayonlarında neft layları okean dibindən o qədər yaxın məsafədə yerləşir ki, xam neft onlardan sızıb keçərək su qatını və dəniz səthini çirkləndirir. Ümumiyyətlə, təbii sızma nəticəsində də okeanlar ən azı müxtəlif qəzalar nəticəsində olan neftlə eyni həcmdə çirklənir. 100-200 l neft 10 m<sup>2</sup> dəniz səthini qalınlığı 0.1 mm olan təbəqə ilə örtə bilər.

Neft və neft məhsulları ətraf mühitə yayıldıqda flora və faunanı məhv edir, bununla da insan sağlamlığına bilavasitə ziyan vurur (Poladova, 2020: 81). Neftin dəniz suyunda iştirakı balıq kürüsü və sürfələrinin məhvinə gətirib çıxarır və neftin axın zonasında olan dəniz quşlarının lələklərini çirkləndirir. Lələklərin müdafiə funksiyası pisləşir, su lələklərin altına nüfuz edir, nəticədə quşlar donur və batır. Quşlar dimdiyi vasitəsilə lələklərini təmizləmək istədikdə neftin zərərli komponentləri onların həzm sistemində düşür.

Məlumdur ki, dağılmış qalın neft təbəqələri mexaniki üsulla kənar edilə bilər, sonradan qalan nazik neft təbəqələrinin təmizlənməsi daha çətindir. Bu təbəqə bir sıra global ekoloji fəlakətlərə səbəb olur. Belə nazik neft təbəqələrinin su səthindən kənarlaşdırılması üçün xüsusi tipli neftiyyəci və neftdispersləyici reagentlərdən istifadə edilir (Poladova, 2022: 155). Hazırda bu sahədə aparılan tədqiqat işləri, bu tip reagentlərin sintezi və xassələrinin araşdırılması çox aktualdır.

Təqdim edilmiş iş yeni katanion tipli neftiyyəci SAM-ların sintezinə və tədqiqinə həsr olunmuşdur (iş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir). İlk öncə heksadesilammonium xlorid (HDEAX) duzu sintez edilmişdir.

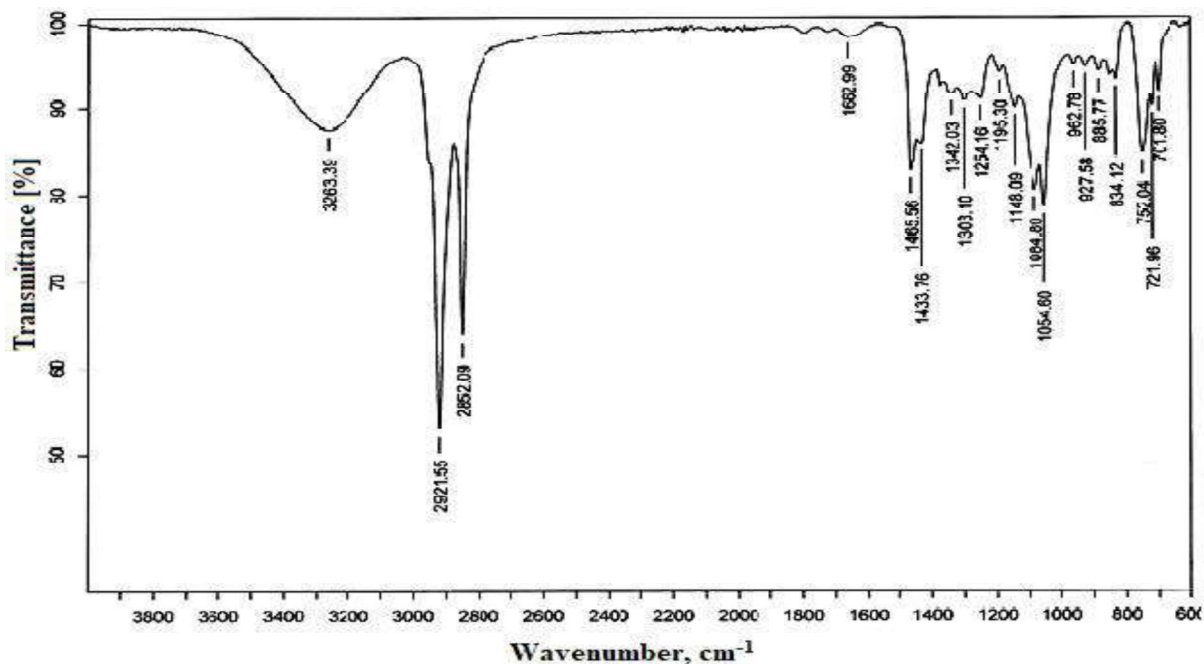
Bu reagent heksadesilaminin etilenxlorhidrinlə 1:1 mol nisbətində aparılmış reaksiyasından alınmışdır. Reaksiya 4-5 müddətində 21 °C temperaturda getmişdir. Reaksiyanın sxemini aşağıdakı kimi göstərmək mümkündür:



Alınmış HDEAX duzu qızılı-sarı rəngli, özlü-axıcı, qatranabənzər maddədir. Etanolda duz tam həll olur, suda güclü köpüklənməklə dispers halda həll olması müşahidə olunur. Alınmış duzun ərimə temperaturu 200 °C-dən yuxarıdır.

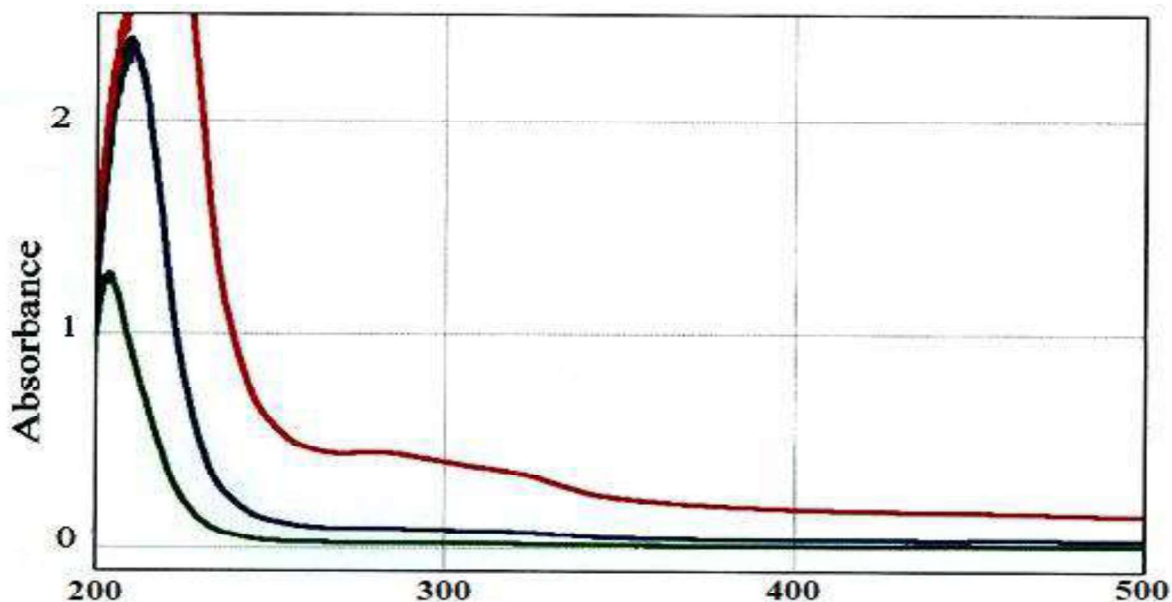
HDEAX duzunun tərkib və quruluşu UB və İQ spektroskopiyaya üsulları vasitəsilə identifikasiya olunmuşdur. İQ spektrləri ALHPA (Almaniyanın Bruker şirkəti) Furiye spektrometrində 600-4000 sm<sup>-1</sup> dalğa uzunluğunda çəkilmişdir. İQ spektrdə 3264.5 sm<sup>-1</sup> -də OH və NH qruplarının valent rəqslərinin udulma zolağı, 2921.7 sm<sup>-1</sup> -də və 2851.2 sm<sup>-1</sup> -də CH<sub>3</sub> və CH<sub>2</sub> qruplarındakı C-H valent rəqslərinin udulma zolağı, 1663.0 sm<sup>-1</sup> -də C(O)O-valent rəqslərinin udulma zolağı, 1577.8 sm<sup>-1</sup> -də H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>

deformasion rəqslərinə uyğun gəlir. Həmçinin  $1254.2\text{ cm}^{-1}$ -də və  $1148.1\text{ cm}^{-1}$ -də  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  qruplarındakı C-H deformasion,  $834.1\text{ cm}^{-1}$ -də C-OH qrupunun  $701.8\text{ cm}^{-1}$ -də  $(-\text{CH}_2-)_x$  rəqqas rəqslərinin udulma zolaqları nəzərə çarpır.



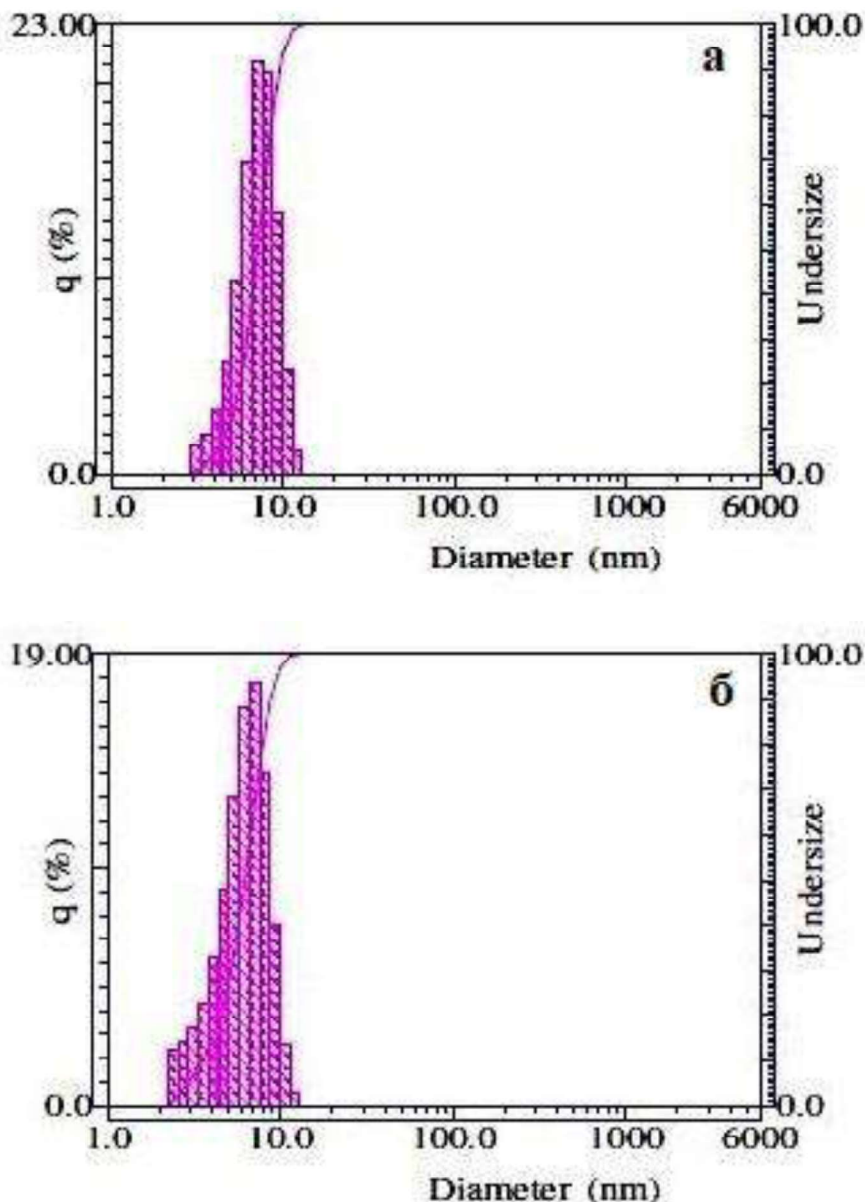
Şəkil 1. HDEAX duzunun İQ spektri

HDEAX duzunun UB spektri VİS spektrometrində etanol mühitində çəkilməmişdir (Şək. 2). Ammonium qrupları  $211\text{ nm}$  dalğa uzunluğunda müşahidə olunmuşdur.



Şəkil 2. HDEAX duzunun UB spektri

Həmçinin işığın dinamik səpələnməsi metodu ilə HDEAX duzunun müxtəlif qatılıqlı məhlullarında zərrəciklərin ölçüləri də təyin edilmişdir. Bunlar  $25\text{ }^\circ\text{C}$  temperaturda Dynamic Light Scattering Particle Analyzer (Model LB-550) cihazının köməyi ilə təyin edilmiş, duzun aqreqatlarının ölçülərinə görə paylanması qrafikləri Şəkil 3-də verilmişdir.



**Şəkil 3. HDEAX duzunun sulu məhlulunun müxtəlif qatılıqlarda DLS ölçmələri (qatılıq, % küt.: 1-0.1; 2-0.3 (19°C))**

Histoqramdan da görüldüyü kimi 0.1%-li sulu məhlulda (a) olan hissəciklərin diametri 3.4-11.4 nm diapazonunda dəyişir. Median 7.1 nm, moda 7.2 nm, həndəsi orta 7.9 nm-dir. Diametri 7.6 nm olan hissəciklər kütləcə daha böyük paya (21.11 %) malikdir. Dispersiya  $1.0152 \text{ nm}^2$ , həndəsi standart kənara çıxma 1.361 nm-dir. Hissəciklərin refraksiya əmsalı 1.361, diffuziya əmsalı  $5.5562 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ -dir.

0.3%-li sulu məhluldakı (b) hissəciklərin diametri 2.6-13.1 nm intervalına təsadüf edir. Paylanma unimodaldır. Median 6.2 nm, moda 7.0 nm, həndəsi orta 5.9 nm-dir. Diametri 7.6 nm olan hissəciklər kütləcə dominantdır. Dispersiya  $1.0534 \text{ nm}^2$ , həndəsi standart kənara çıxma 1.4135 nm-dir. Hissəciklərin refraksiya əmsalı 1.361, diffuziya əmsalı  $6.1531 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ -dir.

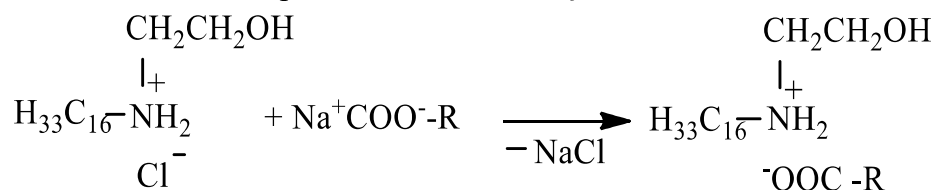
HDEAX duzunun iki müxtəlif qatılıqlı məhlulunun hisqotramlarının müqayisəsindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, məhlulun qatılığı artdıqca hissəciklərin ölçülərinin aşağı sərhədi dəyişmir. Diffuziya əmsalının qiyməti düşür, refraksiya əmsallarının qiyməti isə eyni olaraq qalır.

Sintez edilmiş duzun elektrolit xassəli olması onun müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının elektrokonduktometriya üsulu ilə xüsusi elektrik keçiriciliyinin (XEK) təyini ilə təsdiqlənmişdir. Reagentin 19°C-də 0.025-0.7%-li məhlullarının XEK-i qatılığın yüksəlməsi ilə 60.2 mKs/sm-dən

226.0 mKs/sm-ə qədər artır (su üçün bu kəmiyyət 5 mKs/sm-dir). Göründüyü kimi, məhlulun qatılığı artdıqca elektrik keçiriciliyinin qiyməti də artır. Bu isə uzun polyar təbiətli olmasını göstərir.

Alınmış NEAX duzunun “Sigma-702” markalı tenziometrə səthi aktivliyi su-hava sərhədində 19°C-də halqanın qopması üsulu (Dyu Nui) ilə tədqiq edilmişdir. Sulu məhlulların müxtəlif faizli qatılıqlarından asılı olaraq hava ilə sərhəddə səthi gərilmənin ( $\sigma$ ) qiymətləri 0.2%-də 40.8 mN/m, 0.5%-də 31.9 mN/m, 0.7%-də 29.5 mN/m olmuşdur (həmin şəraitdə suyun səthi gərilmə əmsalı 72.5 mN/m-dir). Uzun qatılığının artması ilə səthi gərilmə qiymətinin azalması, aydındır ki, həmin birləşmənin səthi aktiv xassəyə malik olmasını sübut edir.

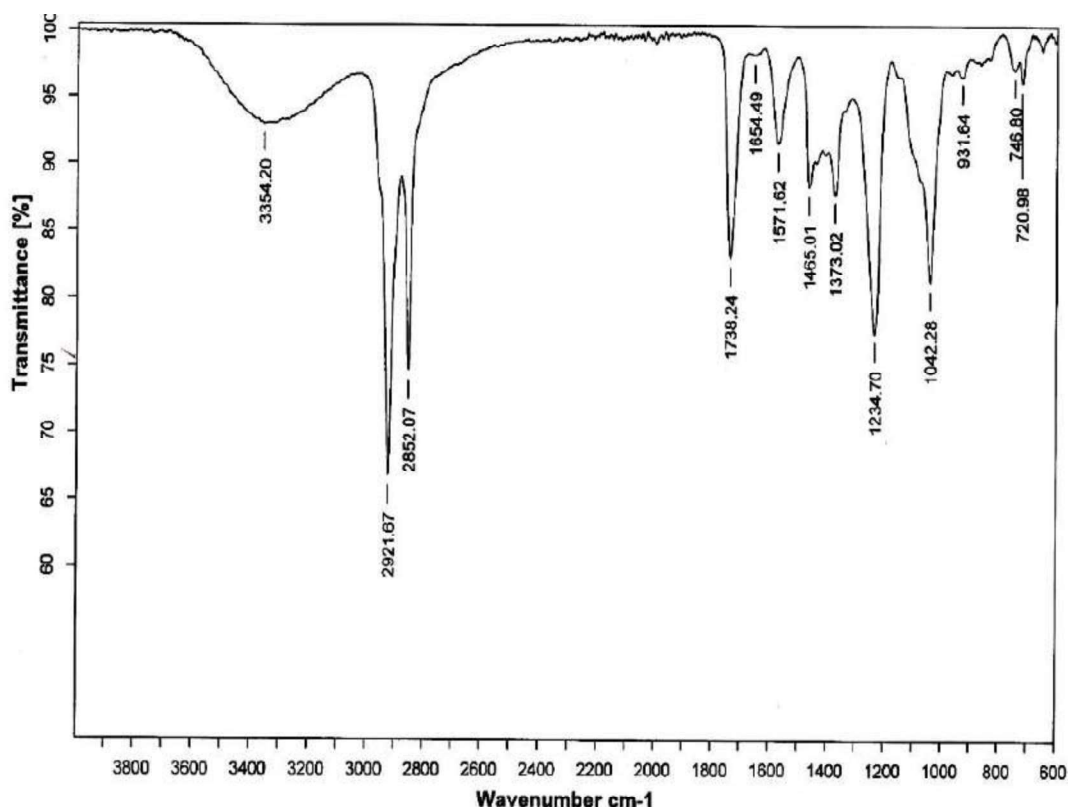
Sintez olunmuş HDEAX duzunun natrium etanoat və natrium pentanoat duzları ilə 1:1 mol nisbətində, 25°C-də temperaturda 5 saat müddətində termostatda qarşılıqlı reaksiyası aparılmışdır. Reaksiya nəticəsində yeni səthi-aktiv duz kompleksləri sintez olunmuşdur:



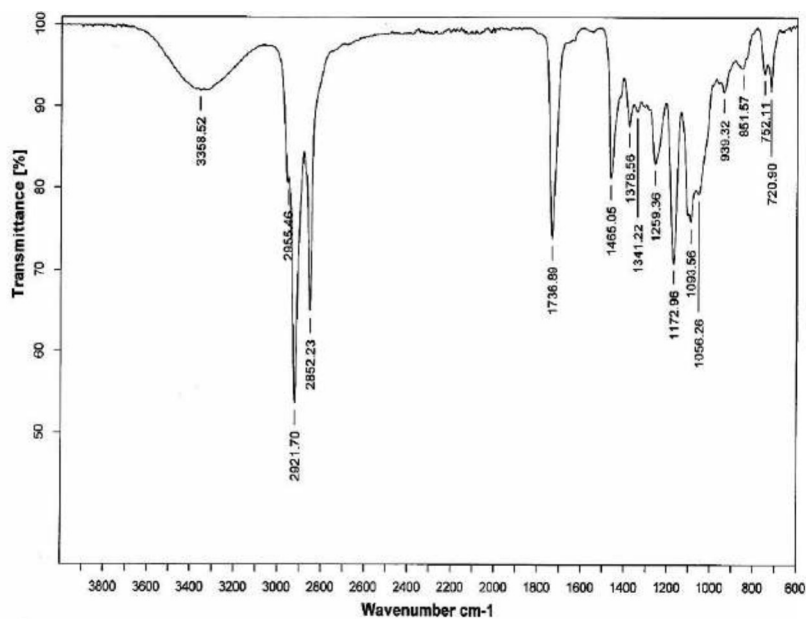
Harda ki R = CH<sub>3</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Sintez edilmiş heksadesiletilolammonium etanoat (HDEAE) və heksadesiletilolammonium pentanoat (HDEAPn) duzu qızılı-sarımtıl rəngli, qatranvarı, axıcı maddələrdir. Etil spirtində çox yaxşı həll olan kompleks duzların suda disperslənən, çalxalayarkən güclü köpüklənən SAM-dır.

HDEAE və HDEAPn duzlarının quruluş və tərkibi İQ spektroskopiya üsulu ilə identifikasiya edilmişdir (Şək. 4, 5). Analizin nəticələri Cədvəl 1-də verilmişdir.



Şəkil 4. HDEAE katanion duzunun İQ spektr



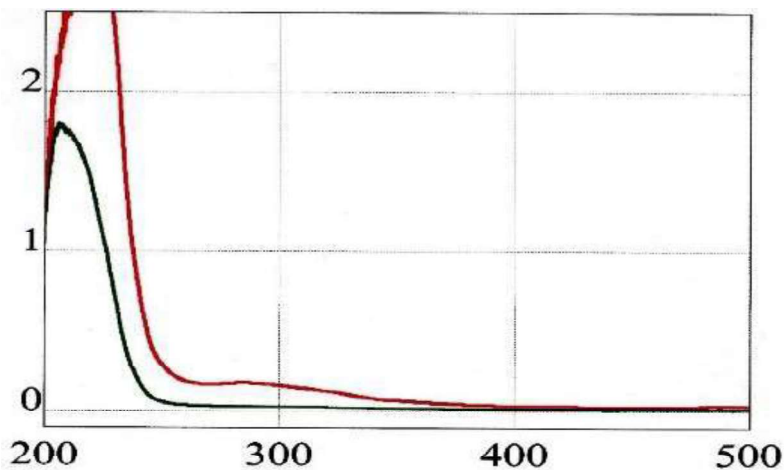
Şəkil 5. HDEAPn katanion duzunun İQ spektri

*Cədvəl 1.*

Katanion duzların İQ spektroskopiya analizlərinin nəticələri

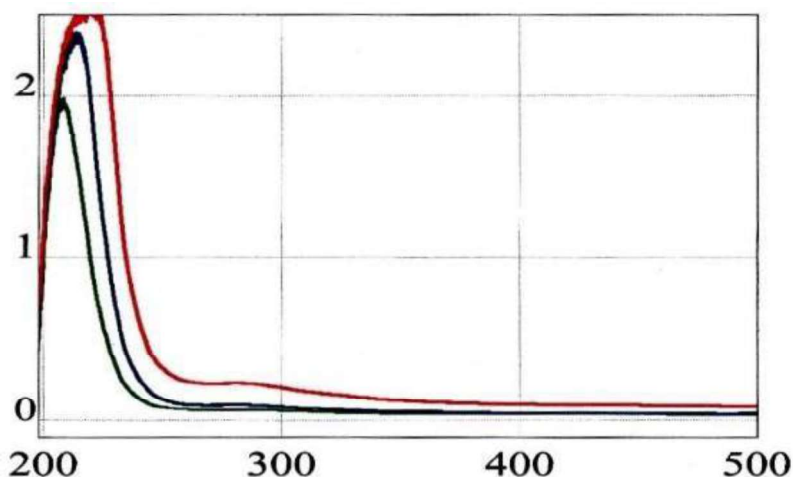
Rəqsin xarakteri	Tezlik, $\text{sm}^{-1}$	
	HDEAE	HDEAPn
OH qruplarının valent rəqsləri	3354.2	3358.5
$\text{CH}_3$ ı $\text{CH}_2$ qruplarında C-H valent rəqsləri	2921.7	2921.7
C(O)O valent rəqsləri	1738.2	1736.9
$\text{H}_2\text{N}+\text{CH}_2$ deformasiya rəqsləri	1465.0	1465.1
$\text{N}^+-\text{H}$ deformasiya rəqsləri	1373.0	1378.6
C-N valent rəqsləri	1042.3	1173.0
C-O qruplarının valent rəqsləri	746.8	851.6
$(\text{CH}_2)_x$ qruplarının deformasiya rəqsləri	721.0	720.9

Şəkil 6 və 7-də əks olunmuş etanol mühitində çəkilmiş UB spektrlərində 211 nm-də ammonium qrupları müşahidə olunur.



Şəkil 6. HDEAE katanion duzunun UB spektri





**Şəkil 7. HDEAE katanion duzunun UB spektri**

Elektrokundoktometrlik ölçmələrin köməyi ilə məlum olmuşdur ki, alınmış hər iki katanion duzun 19 °C temperaturda 0.025% və 0.7% sulu məhlullarında qatılıqlıq artdıqca elektrik keçiriciliyinin qiyməti də 47.9 –dən 230.8 mKs/sm-ə qədər artır. Bu da onların elektrolit xassəli olmasını sübut edir.

HDEAE və HDEAPn duzlarının tenziometrik metodla su-hava sərhədində (19 °C) səthi-aktivlik göstəriciləri təyin edilmişdir. Göründüyü kimi, alınmış katanion duzların qatılığı artdıqca, səthi gərilmə qiyməti 72.5 mN/m–də (səthi-aktiv maddəsiz) 28.2 mN/m –ə kimi azalır. Başqa sözlə, alınmış duzlar səthi-aktiv maddə təbiətlidir.

Alınmış yeni HDEAX, HDEAE və HDEAPn duzlarının nazik neft təbəqəsi ilə çirklənmiş su hövzələrinin təmizlənməsində istifadəsinin mümkünlüyü, yəni neftiyyəçilik xassəsi öyrənilmişdir. Bunun üçün laboratoriya şəraitində Pirallahı yatağının neft nümunəsindən istifadə etməklə minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan 3 tip su (distillə, içməli və dəniz) səthində yaradılmış nazik neft təbəqəsi üzərində öyrənilmişdir. Reagent neftli su səthinə 0.5%-li sulu məhlul və 100%-li məhsul şəklində verilmişdir. Reagentin təsiri nəticəsində neft təbəqəsinin başlanğıc sahəsinin kiçilməsi həmin reagentin nə qədər effektiv olduğunu göstərir. Bu effektivliyi xarakterizə edən kəmiyyət neftiyyəmə əmsalı adlanır və K ilə işarə olunur (Cədvəl 2).

**Cədvəl 2.**

**HDEAX, HDEAE və HDEAPn duzlarının neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqi**

Duz	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
	K	$\tau$ , s	K	$\tau$ , s	K	$\tau$ , s
HDEAX	60.5	> 168	60.5	> 168	80.3	> 168
HDEAE	72.5	> 192	72.5	> 192	81.6	> 192
HDEAPn	73.8	> 192	73.8	> 192	82.3	> 192

**Nəticə**

Cədvəl 2-dən də göründüyü kimi, HDEAX amin duzu və onun əsasında alınmış HDEAE və HDEAPn katanion duzlarını güclü neftiyyəmə xassəsi nümayiş etdirir. Təcrübələr göstərir ki, HDEAE və HDEAPn katanion duzlarını HDEAX duzu ilə müqayisədə daha yüksək nəticə göstərir. Belə ki dəniz suyunda neftiyyəmə əmsalının maksimal qiyməti 80.3-82.3 olur, reagentin təsir müddəti  $\tau$  ~7-8 gün olur. İçməli suda və distillə suyunda isə bu göstərici 60.5-73.8 arasında dəyişir. Deməli katanion duzların tərkibində alkil qruplarının mövcudluğu onların neftiyyəmə qabiliyyətinin artmasına səbəb olur.

### Ədəbiyyat

1. Poladova, T.Ə. (2017), Dodesilamin və neytrallaşdırılmış pelarqon turşusu əsasında yeni, katanion tipli səthi-aktiv ammonium duzlarının sintezi və tədqiqi. AMEA Gənc tədqiqatçı jurnalı, III cild, № 2, s.69-75.
2. Asadov, Z., Poladova, T., Salamova, N., Yusifov, V., Yolchuyeva, U. (2020), Polish Journal of Science, V. 1, № 23, p.15.
3. Emo, M., Stebe, M.J., Blin, J.L., Pasc, A. (2013), Metastable micelles and true liquid crystal behavior of newly designed “catanionic” surfactants. Soft Matter, Vol. 9, p.2760-2768.
4. Gradzielski, M., Hoffmann I. (2018), Polyelectrolyte-surfactant complexes (PESCs) composed of oppositely charged components, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol: 35, p.124-141.
5. Hamdan, L.J., Fulmer, P.A. (2011), Aquatic microbial ecology, V. 63, 101 p.
6. Jiang, Y., Geng, T., Li, Q., Li, G., Ju, H. (2014), Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 462, p.27.
7. Khan, N., Brettmann, B. (2019), Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution, Polymers, Vol.11 (1), p.51.
8. Mariano, A.J., Kourafalou, V.H., Srinivasan, A., Kang, H. et. al. (2011), Dynamics of Atmospheres and Oceans, V.52, № 1-2, 322 p.
9. Poladova, T.A. (2022), Synthesis and study of new cationic type, surface-active n-octyletylolamonmonium pentanoat salt. PPOR, Vol. 23, No. 1, p.155-161.
10. Poladova, T.A. (2020), Proceedings of multidisciplinary international conference. Baku, Azerbaijan, p.81.
11. Tadros, T.F. (2014), An Introduction to Surfactants. Walter de Gruyter: GmbH, Berlin, Germany, 235 p.
12. Wang, Z., Stouts. (2010), Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification. London, Elsevier.

Göndərib: 28.04.2022

Qəbul edilib: 09.07.2022