

UOT 547.718:621.892

N.Ə.Əkbərov, L.F.Zeynalova
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
adpu-kimya@mail.ru, zlali@inbox.ru

TIIRAN VƏ TIETANLARIN BƏZİ FUNKSIONALƏVƏZLİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ, XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQİ

Açar sözlər: tiiran, tietan, 1,2-epitio-3-xlor propan, dialkilditiokarbamat, tetrametilen silan, 3- tietanil-N,N - dietilditiokarbamat, transmissiya yağı

Sürtgü yağları üçün yeyilməyə və siyrlməyə qarşı daha effektiv yeni tip aşqarlar sintez etmək məqsədi ilə 1,2-epitio-3-xlorpropanın (ETXP-nın) tərkibində eyni vaxtda həm kükürd həm də azot atomları saxlayan dialkilditiokarbamatlarla reaksiyası tədqiq edilmişdir. ETEXP-nın dialkilditiokarbamatlarla reaksiyası müxtəlif şəraitdə – protonlu və aprotonlu həlledicilər mühitində öyrənilmişdir. Aparılan elmi-tədqiqat nəticəsində məlum olmuşdur ki, əgər ETEXP-nın natrium-dietilditiokarbamatla reaksiyası quru benzolda (susuz şəraitdə) 60-70°C temperaturda 3 saat müddətində aparılarsa, reaksiya məhsulu yalnız müvafiq tiiranlardan – üçüzlü heterotsiklik kükürdüzvi birləşmələrindən ibarət olur. Bu reaksiya göstərilən şəraitdə su mühitində aparılarsa, tiiran-tietanın yenidən qruplaşması (və ya izomerləşməsi) baş verir və nəticədə, müvafiq tiiran-tietan qarışığı alınır.

Sintez edilən dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietanların (1-4)MS-20 transmissiya yağının siyrlmə və yeyilmə xassələrinə təsiri sınaqdan keçirilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietan törəmələri də sürtgü yağlarının siyrlmə və yeyilmə xassələrinə əsaslı dərəcədə təsir edir. Tiiranlarda yağlayıcı xassə daşıyan fraqment üçüzlü tiiran həlqəsi, tietanlarda isə dördüzlü tietan heterotsiklidir.

Н.А.Акберов, Л.Ф.Зейналова

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИИРАНОВ И ТИЭТАНОВ

Ключевые слова: тииран, тиетан, 1,2- эпитио-3-хлорпропан, диалкилдитиокарбамат, тетраметиленсилан, 3-тиетанил-N,N-диетилдитиокарбамат, трансмиссионное масло

Для синтеза более эффективных противоизносных и противозадирных присадок к смазочным маслам была исследована реакция 1,2- эпитио-3 хлор пропана (ETXP) с диалкилдитиокарбаматами, одновременно имеющих атомы серы и азота. Реакция 1,2- эпитио-3 хлор пропана с диалкилдитиокарбаматами изучалась в различных средах с протонными и апротонными растворителями. В результате проведенного научного исследования было известно, что если реакция ETEXP-на с диетилдитиокарбаматами проводится в сухом бензоле (в

безводной среде) при температуре 60-70⁰C в течение 3 часов продукт реакции состоит только из соответствующих тиранов-триплетных гетероциклических сераорганических соединениях. Если эта реакция проводится в водной среде, происходит перегруппировка тиран-тиэтана и в результате получается соответствующая смесь тиран-тиэтана. Было протестировано влияние синтезированного диэтилдитиокарбамата замещенного тиран и тиэтана на свойства вырождения и разложения трансмиссионного масла.

В результате проведенных исследований было известно, что диэтилдитиокарбамат замещенные производные тиран и тиэтана также оказывают значительное влияние на свойства смазочных масел и свойства дегенерации смазочных масел. Фрагмент, несущий смазывающее вещество в тиране, представляет собой тройное кольцо тирана, а в тиэтанах – четвертичное гетероциклтиэтана.

N.A.Akberov, L.F.Zeynalova

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLYING OF SOME FUNCTIONAL DERIVATIVES OF TYRANTS AND THIETHANS

Keywords: *thiran, thietan, 1,2-epitio-3-chloropropane, dialkyldithiocarbamate, tetramethylenesilane, 3-thietanyl-N,N-diethyldithiocarbamate, transmission oil*

For the synthesis of more effective anti-wear and extreme pressure additives to lubricating oils, the reaction of 1,2-epitio-3 chloropropane (ETCP) with dialkyldithiocarbamates with sulfur and nitrogen atoms was studied. The reaction of 1,2-epithio-3 chloropropane with result of the scientific study, it was known that if the reaction of ECPA with diethyldithiocarbamate is carried out in dry benzene (in an anhydrous medium) at a temperature of 60-700C for 3 hours, the reaction product consists only of the corresponding thiranes, triplet hetero-cyclic organic-sulfur compounds. If this reaction was carried out in an aqueous medium, the thiran-ethane is rearranged and the result is a corresponding mixture of thiran-ethan. The effect of the synthesized diethyldithiocarbamate substituted thirane and ethane on the properties of the degeneration and decomposition of gear oil was tested.

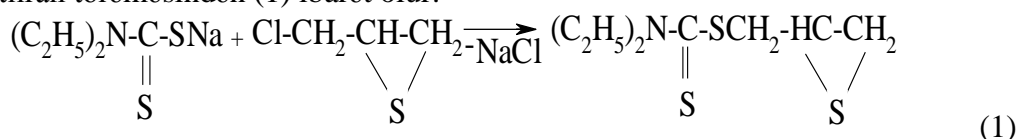
As a result of the research, it was known that diethyl dithiocarbamate substituted derivatives of tiirane and ethane also have a significant impact on the properties of lubricating oils and degeneration properties of lubricating oils. The fragment bearing the lubricant in tiirane is a triple ring of tirane, and in ethanakh is a quaternary heterocycle of ethane.

Sürtkü yağları üçün daha effektiv aşqarlar sintez etmək sahəsində aparılan elmi işlərin /1-6/ məntiqi davamı olaraq 1,2-epitio-3-xlorpropanın (ETXP) tərkibində kükürd saxlayan müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyaları daha çox məqsədaüygündür. Belə ki, ETXP-nın nukleofil reagentlərlə reaksiyaları zamanı şəraitdən asılı olaraq tiiran və ya tietan törəmələri – uyğun olaraq üç- və ya dördüzvlü heterotsikik kükürdüzvi birləşmələr alınır [2]. İlk

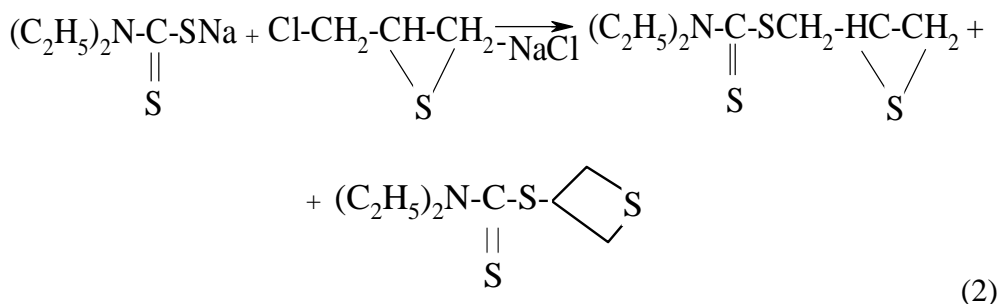
dəfə AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutunda aparılan elmi-tədqiqat işləri nəticəsində məlum olmuşdur ki, tiiran və tietan törəmələri sürtgü yağlarının yeyilməyə və siyirməyə qarşı davamlılığını xeyli artırır [3]. Digər tərəfdən, son illər bu məqsəd üçün dialkilditiokarbamat törəmələrindən də geniş istifadə edilir [10].

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, sürtgü yağları üçün yeyilməyə və siyirməyə qarşı daha effektiv yeni tip aşqarlar sintez etmək məqsədi ilə ETXP-nin tərkibində eyni vaxtda həm kükürd, həm də azot atomları saxlayan dialkilditiokarbamatlarla reaksiyası nəzəri və praktik əhəmiyyət kəsb edir.

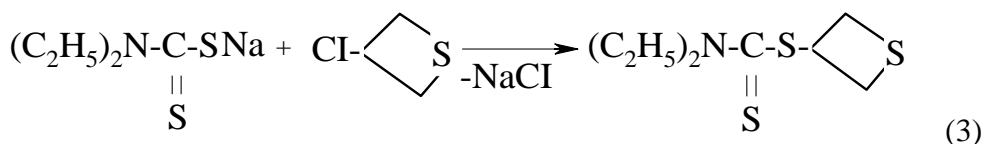
ETXP-nin dialkilditiokarbamatlarla reaksiyası müxtəlif şəraitdə – protonlu və aprotonlu həlledicilər mühitində öyrənilmişdir. Aparılan elmi tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, əgər ETXP-nin natrium-dietilditiokarbamatla reaksiyası quru benzolda (susuz şəraitdə) 60-70⁰ C temperaturda 3 saat müddətində aparılırsa, reaksiya məhsulu yalnız müvafiq tiiran törəməsindən (1) ibarət olur:



Bu reaksiya göstərilən şəraitdə su mühitində aparılırsa, tiiran-tietan yenidən qruplaşması (və ya izomerləşməci) baş verir və nəticədə müvafiq tiiran-tietan qarışığı (2) alınır:



Reaksiya qarışığında tietan törəməsinin alınması qarşılıqlı sintez yolu ilə də sübut olunmuşdur. Bu məqsədlə natrium-dietilditiokarbamatla 3-xortietanın reaksiyası 80-90⁰ C-də 5 saat müddətində su mühitində aparılmış və nəticədə, yalnız 3-tietanil-N,N-dietilditiokarbamat (3) alınmışdır:



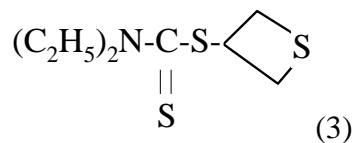
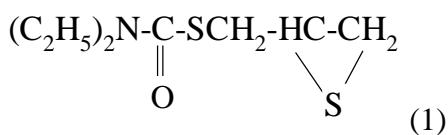
Qeyd etmək lazımdır ki, ETXP-nin natrium-dietilditiokarbamatla reaksiyası nəticəsində alınan müvafiq tiiran-tietan qarışığını vakuum distilləsi ilə ayırmaq mümkün deyil. Ona görə də reaksiya qarışığının tərkibi əvvəlcə narın qaz, sonra isə qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Reaksiya qarışığının tərkibini narın qaz xromatoqrafiyası metodu ilə tədqiq etdikdə (elyüent kimi – $V_{\text{heksan}}:V_{\text{etanol}} = 5:1$ sistemindən istifadə edilmişdir), iki ləkənin alınması müşahidə edilir. Bu da bir daha sübut edir ki, reaksiya məhsulu iki maddənin qarışığından ibarətdir.

Sintez edilmiş 3-əvəzli tietanların və tiiranların (1,3) təmizliyi «Svet-4» buxarfazalı xromatoqrafiya cihazında təyin edilmişdir. Analizin şəraiti aşağıdakı kimidir: bərk daşıyıcı kimi dənəciklərinin ölçüsü 0,5-0,25 mm olan 5%-lipolifenil efiri (Xromaton N-AW), ölçüləri $200 \times 0,3$ sm olan kolonkanın temperaturu 160°C , qazdaşıyıcısı – su buxarı, su buxarının təzyiqi $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 - 0,15 \text{ kq/sm}^2$, verilən nümunənin miqdarı $v = 0,1 \text{ mql}$, dartılıb nazıqləşdirmənin sürəti $V = 240 \text{ mm/s}$.

Narın təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) Sulifol UV-254 plastinkasında aparılmışdır. Elyüent kimi etilsəptirininheksanillə 1:5 nisbətindəki qarışığı götürülmüşdür.

Yod buxarları ilə plastinkanı aydınlaşdırdıqda, həmişə 3-əvəzli tietanlar və tiiranlar üçün birləşmə alınır. Lakin ETXH-in dietilditiokarbamatlarla su mühitində aparılan reaksiyasında əmələ gələn məhsulların narın təbəqəli xromatoqrafiyasında iki ləkə aydınlaşır.

Reaksiya qarışığının tərkibini gaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə analiz etdikdə məlum olur ki, qarışığın kütləcə 69%-ni tiiran törəməsi (1), qalan hissəsini isə tietan törəməsi (3) təşkil edir.



Reaksiya qarışığından tiiran və tietan törəmələrini absorbsiya xromatoqrafiyası üsulu ilə ayırmaq mümkün olur. Birləşmələri ayırmaq üçün uzunluğu 120 sm, diametri 2,5 sm olan və bir tərəfində fraksiyalari bir-birindən ayırmaq üçün kranı olan kolonkadan istifadə edilmişdir. Absorbent kimi alüminium-oksit götürülmüşdür. Absorbentin kolonkaya doldurulması aşağıdakı qaydada aparılır: əvvəlcə silikagelin heksanillə suspenziyası kranı açıq olan kolonkaya hissə-hissə əlavə edilir. Kolonka dolduqdan sonra reaksiya qarışığı pipetka vasitəsilə ora əlavə edilir. Reaksiya qarışığının ayrı-ayrı komponentlərə ayrılması məqsədilə elyüentdən istifadə edilir. Komponentləri ayırmaq üçün 70-dən 100 ml-ə qədər ayrılmış fraksiya yığılır. Təbii ki, əvvəlcə,

narın təbəqəli xromatoqrafiya ilə hər bir ayrılan birləşmənin fərqliliyi yoxlanılır. Sonra isə yığılmış fraksiya su nasosunda həll edilmədən azad olmaq üçün qovulur. Qalıq isə spektroskopik üsullarla tədqiq edilir.

Təmizlənmiş tiiran və tietan törəmələrinin fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietan törəmələrinin fiziki-kimyəvi sabitləri

Birləşmənin №-si	Çıxım, %	n_D^{20}	Təyin edilmişdir, %				Empirik formulu	Hesablanmışdır, %			
			C	H	N	S		C	H	N	S
1	69	1,6015	43,21	6,99	6,57	43,63	$C_8H_{15}NS_3$	43,4	6,83	6,33	43,44
2	76	1,6146	43,68	6,65	6,21	43,25	$C_8H_{15}NS_3$	43,4	6,83	6,33	43,44
3	85	1,6107	43,31	6,73	6,47	43,72	$C_8H_{15}NS_3$	43,4	6,83	6,33	43,44

Sintez edilmiş birləşmələrin İQ spektrlərinin çəkilməsində «Spesorz-75 IR» spektrofotometr cihazından istifadə edilmişdir. Spektrlər maye təbəqəsində və ya vazelin yağında həll edilməklə, *KBr*, *NaCl* və *LiF* prizmalarından istifadə etməklə, $3700-700 \text{ sm}^{-1}$ sahəsində çəkilmişdir.

PMR spektrləri tezliyi 60 MQs olan «VarianT-60» spektrofotometrində çəkilmişdir. Daxili standart vasitəsi kimi tetrametilsilandan (TMS) istifadə edilmişdir. Həllədiçi olaraq karbon 4-xloriddən istifadə edilərək δ şkalasında $\pm 0,03$ m.h. dəqiqliyi ilə ölçmə aparılmışdır.

S-(1,2-Epitiopropil)-N,N-dietilditiokarbamatın (1) İQ spektrində 1550 sm^{-1} zolağı C=S rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir. 665 sm^{-1} intensiv zolağı isə üçüzlü tiiran həlqəsində yerləşən C-S rabitəsinin valent rəqslərinin olduğunu sübut edir. 1230 sm^{-1} zolağı isə C-N rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. Bu tiiranın PMR spektrində $(C_2H_5)_2N$ fraqmentində iki metil qruplarında olan protonların siqnalı triplet halında 1,1-1,35 m.h. sahəsində müşahidə edilir.

$HC \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$ fraqmentindəki metilen qrupunda olan iki protonun siqnalı iki dublet

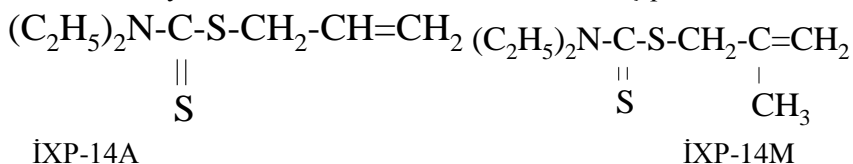
halında 2,45 və 2,60 m.h.sahəsində aşkar olunur. 3,60-4,75 m.h. sahəsində müşahidə edilən multiplet C—S—CH₂ və N(CH₂)₂ qruplarında yerləşən üç metilenin və tiiran həlqəsindəki metil protonu S siqallarının bir-birinin üzərinə düşməsini göstərir.

3-Tietanil-N,N-dietilditiokarbamatın (3) İQ spektri uyğun tiiranın (1) İQ spektrinə oxşayır. Lakin ondan fərqli olaraq, 720 və 1440 sm^{-1} sahədə intensiv zolaqlar müşahidə edilir. Bu da dördüzlü tietan həlqəsindəki C—S rabitəsinin valent rəqslərinin

olduğunu sübut edir.

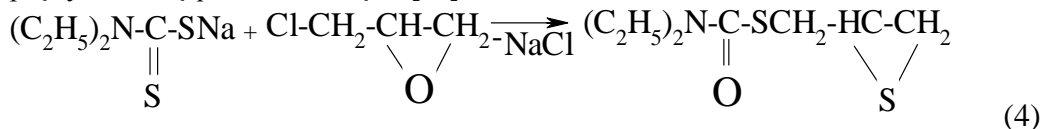
3-Tietanil-N,N-dietilditiokarbamatın (3) PMR spektrində ən qvvətli sahədə – 1,1-1,40 m.h. (C₂H₅)₂N fraqmentində olan iki metil qruplarındakı altı protonun siqnalı triplet halında müşahidə edilir. Amin hissəsindəki iki metilen və tietan həlqəsindəki ekvivalent iki metilen qrupundakı səkkiz protona məxsus olan siqnallar multiplet halında 3,1-3,7 m.h. sahəsində aşkar olunur. Ən zəif sahədə 5,4-5,9 m.h. kvintet halında müşahidə olunan siqnal isə tietan həlqəsindəki yeganə metin protonunun olduğunu təsdiq edir.

Ədəbiyyatdan [10] məlumdur ki, natrium-dietilditiokarbamatla allil- və ya metallilxloridin reaksiyaları əsasında İXP-14A və İXP-14M aşqarları sintez edilmişdir:



İXP-14A aşqarları əsasında TAD-17 İXP transmissiya yağı hazırlanmış və “Jiquli” markalı minik maşınlarının ötürücülərində istifadə edilmişdir. Hal-hazırda TAD-17 İXP transmissiya yağı Rusiyanın Yaroslavl şəhərində sənaye miqyasında istehsal edilir və bir çox maşın və mexanizmlərdə yağlayıcı kimi tətbiq edilir [4].

İlk dəfə AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutunun əməkdaşları natrium-dietilditiokarbamatla 1,2-epi-3-xlorpropanın reaksiyasından 42% çıxımla siyirməyə qarşı yeni bir aşqar sintez etmişlər [11]:



Lakin sintez edilən bu birləşmə (4) transmissiya yağlarının yalnız siyirmə xassələrini yaxşılaşdırır. Ümumiyyətlə, molekulunda dialkilditiokarbamat fraqmenti olan əksər aşqarlar transmissiya yağlarının yalnız siyirmə xassələrini yaxşılaşdırır. Hətta İXP-14A və İXP-14M kimi aşqarlar əsasında transmissiya yağları hazırlanarkən yağə mütləq yeyilmə xassələrini yaxşılaşdıran aşqarlar, məsələn, DF-11 aşqarı əlavə edilir.

Aparılan elmi-tədqiqatların məntiqi davamı olaraq eyni bir molekulda dietilditiokarbamat fraqmenti ilə yanaşı, transmissiya yağlarının siyirmə və yeyilmə xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilən tiiran və tietan kimi funksional qrupların da olması bu sahədə olan məlumatları daha da zənginləşdirmiş olardı.

Bu məqsədlə sintez edilən dietilditiokarbamatəvzəli tiiran və tietanın (1-4) MS-20 transmissiya yağının siyirmə və yeyilmə xassələrinə təsiri sınaqdan keçirilmişdir. Aparılan sınaqların nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir. Tədqiq olunan maddələrin quruluşu ilə onların funksional xassələri arasındakı əlaqəni məyyən etmək və həmçinin, aşqarın qatılığının onun effektivliyinə təsirini öyrənmək üçün sınaq nümunələri hər 100 qram MS-20 transmissiya yağına 0,025 və 0,034 mol aşqar (aşqarın yağda təxminən 5-7%-li məhlulu) nisbətində hazırlanmışdır.

Cədvəl 2. Dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietanın (1-4) MS-20 transmissiya yağının siyirlmə və yeyilmə xassələrinə təsiri

Birləşmənin №-si	Birləşmənin formulu	Aşqarın qatılığı (mol/100 q MS yağı və ya %-lə qatılıq)	İs	P _B , N	P _Ə , N	D _i , mm
1	$(C_2H_5)_2N-C-SCH_2-CH_2-CH_2$ 	0,025; 5,53 0,034; 7,51	80 85	1382 1410	4381 4381	0,71 0,75
3	$(C_2H_5)_2N-C-S-$ 	0,025; 5,53 0,034; 7,51	66 69	1145 1234	3097 3479	0,52 0,58
2	$(C_2H_5)_2N-C-SCH_2-CH_2-CH_2$ $+ (C_2H_5)_2N-C-S-$ 	0,025; 5,53 0,034; 7,51	65 72	1234 1234	3479 4381	0,60 0,64
4	$(C_2H_5)_2N-C-SCH_2-CH_2-CH_2$ 	0,025; 5,13 0,034; 7,00	79 83	1382 1382	4381 4381	0,68 0,71
	Anqlamol-99	6,50	60	1392	3900	0,38
	İXP-14A	5,50	65	1098	4380	0,80
	MS-20 yağı (aşqarsız)	-	31	744	1558	0,77

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, S-(1,2-epitio)propil)-N,N-dietiltiokarbamatın (4) MS-20 yağındakı 5,13%-li (0,025 mol/100q yağ) məhluluna uyğun nümunənin siyirlmə xassələri bu yağın özünün siyirlmə xassələrindən qat-qat (2,5 dəfədən artıq) yüksəkdir - İ_s =79, P_B =1382 N, P_Ə =4381 N. Lakin bu aşqar yeyilmə xassələrinə az təsir edir. Nəzərdən keçirilən bu birləşmədə karbonil qrupunu tion qrupu ilə əvəz etdikdə yağlayıcı xassələr az dəyişir.

Qeyd etmək lazımdır ki, 3-Tietanil-N,N-dietilditiokarbamatın (3) siyirlmə xassələri uyğun S-(1,2-epitio)propil)-N,N-dietiltiokarbamatın (4) siyirlmə xassələrindən xeyli aşağı (İ_s =66, P_B =1145 N, P_Ə =3097 N), yeyilmə xassələri isə xeyli yüksəkdir (D_i=0,52 mm). Bu hal digər funksionaləvəzli tiiran və uyğun tietanlarda da müşahidə edilir.

Dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietan qarışığının (2) siyirlmə xassələri (İ_s =65, P_B =1234 N, P_Ə =3479 N) müvafiq tiirandan (1) geri gəlir. Lakin uyğun tietanın (3) siyirlmə xassələrindən xeyli yüksək olub, "Anqlomol-99" ilə bir səviyyədə durur.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olur ki, dietilditiokarbamatəvəzli tiiran və tietan törəmələri də sürtgü yağlarının siyirmə və yeyilmə xassələrinə əsaslı dərəcədə təsir edir. Tiiran birləşmələrində yağlayıcı xassə daşıyan fraqment üçüzlü tiiran həlqəsi, tietan birləşmələrində isə dördüzlü tietan heterotsiklidir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Акперов Н.А.* Синтез и исследование смазывающих свойств различных функционально замещённых тиранов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005, №9, с.25-29
2. *Акперов Н.А.* Синтез и применение различных функционально-замещённых тиранов и тиэтанов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005, №3 (22), с.35-51
3. *Allahverdiyev M.Ə., Fərzəliyev V.M., Əkbərov N.Ə., Mustafayev K.N.* Azərbaycan patenti i.2000 0260, Transmissiya yağına siyirmə aşqarı
4. *Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Халилова А.З.* О реакции эписхлоргидрина с диэтилдитиокарбаматом натрия // Ж.Ор.Х., 1984, Т.20, с.350-1351
5. *Allakhverdiyev M.A., Farzaliyev V.M., Shirinova N.A., Akperov N.A., Mustafayev K.N., Babayev S.S.* Thiranes and thietanes new effective additives to transmission oils // Azerbaijan Chemical Journal, 2000, №1, pp.26-29
6. *Əkbərov N.Ə.* Tiiran və tietanların bəzi törəmələrinin sntezi və onların antimikrob xassələrinin tədqiqi // Kimya problemləri, 2005, №5, s.136-140
7. *Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Акперов Н.А., Бабаев С.С.* Антиокислительная активность тиранов и тиэтанов в реакциях ингибированного окисления кумола // Нефтехимия, 1995, Т.35, №2, с.136-140
8. *Фарзалиев В. М., Аллахвердиев М. А., Акперов Н. А., Лукша В.Б., Кулиев М.Г.* Антиокислительные свойства некоторых производных тиэтанов и тиранов // Нефтехимия, 1990, Т.30, №5, с.706-711
9. *Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Акперов Н.А.* Серосодержащие гетероциклические соединения в качестве противозадирных и противоизносных присадок к смазочным маслам / Тез. докл. IV Московской научно-техн. конференции по триботехнике-машиностроению. М., 1989, с.68
10. *Кулиев А.М.* Химия технологии присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985, 312 с.
11. *Кулиев А.М., Гасанзаде Г.Р., Намазов И.И., Алиева Р.Г., Агасиев Р.А., Расулова М.А., Мустафаев И.П.* и др. (не подлежит опубликованию в открытой печати), А.С.52533 26 (СССР) Трансмиссионное масло.