

## СИНТЕЗ ЭФИРОВ НЕФТЯНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Шахмамедова Аида Гюльага<sup>1</sup>, Сюэ Ян<sup>2</sup>, Ченг Лонг<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

<sup>1</sup> aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

### АННОТАЦИЯ

Сырьём для исследований были использованы нефтяные нафтеновые кислоты, которые были выделены из керосино-газойлевых фракций. В статье даны физико-химические данные использованного сырья. Разработаны методы получения финиловых эфиров нефтяных нафтеновых и некоторых циклических карбоновых кислот взаимодействием соответствующих кислот с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и эфирата трёхфтористого бора. Показано, что синтезированные непредельные эфиры являются весьма реакционно-способными соединениями и могут вступать в реакцию гидросилилирования и диеновой конденсации с образованием новых производных. В свете вышеизложенных, продолжая исследования в этом направлении в данной работе были разработаны методы синтеза предельных и непредельных сложных эфиров нефтяных нафтеновых кислот, содержащие различные функциональные группы, также изучены их химические превращения и антимикробные модифицирующие свойства. Получены, хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот, которые являются весьма реакционноспособными соединениями и бурно вступают в реакцию ацилирования. В качестве гликолей были использованы бутандиол и бутиндиол. А также, были проведены реакции взаимодействия хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламином и получены кетоны и димеры кетонов с количественными выходами. Кетоны как реакционноактивные вещества в момент образования в присутствии спиртов, не успевая димеризоваться, образуют сложные эфиры. Все полученные и синтезированные новые производные авторы предлагают использовать в качестве ингибиторов коррозии.

**Ключевые слова:** нафтеновая кислота, хлорангидриды, глицидиловые эфиры, бутиндиол.

### Введение

Известно, что нефтяные нафтеновые кислоты и их производные используются в качестве антимикробных веществ, антикоррозионных добавок к смазкам, пластификаторов и модификаторов к полимерным материалам, ингибиторов кислотной коррозии, компонентов лаков и т.д., которые свидетельствуют о широких возможностях этих кислородсодержащих соединений выделенных из первичной переработки нефти и открывают большие перспективы получения на их основе новых реакционноспособных функциональнозамещённых соединений. Также следует отметить, что создание новых реакционноспособных и функциональнозамещённых веществ заданной

структуры на базе доступного и дешёвого сырья (продуктов первичной переработки сырой нефти), способных легко вступать в различные химические превращения с получением новых продуктов с необходимыми комплексными свойствами актуальны. Исследования в этом направлении также являются актуальными в отношении экологии.

### Введение в статью

Сырьём данных исследований служили нефтяные нафтеновые кислоты (ННК), выделенные из керосино-газойлевых фракций щелочных отходов, хлорангидриды и нафтены нафтеновых кислот, предельные и непредельные гликоли. Щелочные отходы предварительно очищались от нейтральных углеводородов и фенолов. Физико-химические свойства щелочных отходов даны в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства щелочных отходов

| Показатели   | Содержание |
|--|------------|
| Содержание органической части в щелочных отходах, % (масс.)  | 20,2       |
| Кислотное число органической части, мгКОН/г                  | 200,4      |
| Содержание нафтеновых кислот в щелочных отходах, % (масс.)   | 16,6       |
| Кислотное число чистых нафтеновых кислот, мгКОН/г            | 232,7      |
| Содержание неомыляемых в щелочных отходах, % (масс.)         | 2,4        |
| Содержание нафтеновых кислот в органической части, % (масс.) | 86,1       |
| Содержание неомыляемых в органической части, % (масс.)       | 13,9       |
| Молекулярная масса нафтеновых кислот                         | 240,7      |
| Содержание NaOH % (масс.):                                   |            |
| свободный  | 0,45       |
| связанный  | 2,90       |
| Общая щелочность, % (масс.)                                  | 3,35       |

Физико-химические свойства очищенных нефтяных нафтеновых кислот приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Физико-химические свойства очищенных нефтяных нафтеновых кислот

|  |                  |
|--|------------------|
| Плотность, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>   | 953,7            |
| Коэффициент преломления, $n_d^{20}$            | 1,4663           |
| Содержание чистых нафтеновых кислот, % (масс.) | 99,8             |
| Кислотное число, мгКОН/г                       | 235,7            |
| Молекулярная масса                             | 237,7            |
| Йодное число, мг йода на 100 г прод.           | 2,9              |
| Вязкость, мм <sup>2</sup> /с                   |                  |
| при 50°С,                                      | $v_{50} = 27,08$ |
| при 100°С,                                     | $v_{100} = 4,17$ |

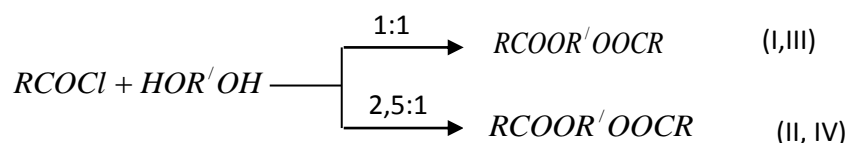
В качестве исходного сырья взятые хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот синтезировали по известной методике взаимодействием нефтяных нафтеновых кислот с трёххлористым фосфором.

**Таблица 3.** Физико-химические свойства хлорангидридов нефтяных нафтеновых кислот

|   |        |
|---|--------|
| Пределы выкипания, °С/кПа                   | 80-160 |
| Выход, % (масс.)                            | 90,3   |
| Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup> | 1006,3 |
| Коэффициент преломления, $n_d^{20}$         | 1,4543 |
| Содержание хлора, % (масс.)                 | 12,6   |
| Молекулярная масса                          | 273,7  |

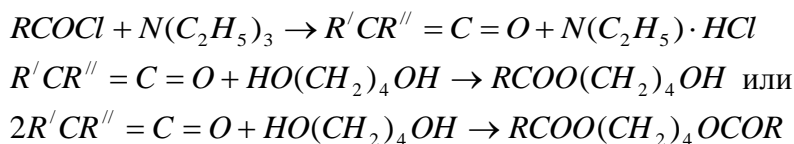
### Экспериментальная часть

Получения предельных и непредельных моно- и бис- эфиров нефтяных нафтеновых кислот на основе реакции ацилирования хлорангидрида последних с бутандиолом и бутиндиолом проводилось при различных условиях. Установлено, что при мольном соотношении хлорангидрид:диол:триэтиламин (1:1:2), при температуре 40-60<sup>0</sup>С и продолжительности реакции 90-120 минут образуются моно- эфиры (I и III) с выходами 65-75%, а при соотношении хлорангидрид:диол:триэтиламин (2,5:1:2) образуются бис-аддукты (II, IV), с выходами 70-80%.

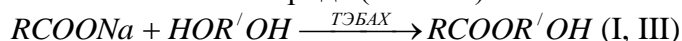


Где, R – нафтеновый радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – (I, III), –CH<sub>2</sub>C ≡ CCH<sub>2</sub> – (II, IV)

Выявлено, что при взаимодействии бутандиола и бутиндиола с хлорангидридами нефтяных нафтеновых кислот для подавления побочных реакций ацилирования, реакция проводилась в присутствии триэтиламина в среде растворителя – бензола (30% от реакционного объёма). При этом реакция протекает гладко и эфиры получают с высокими выходами. В присутствии триэтиламина реакция протекает через образования кетонов и при этом выделенный HCl связывается с триэтиламином по схеме:

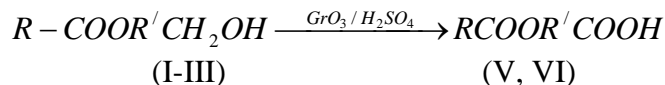


Доказано, что при взаимодействии хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламином получают кетоны и димеры кетонов с количественными выходами. Кетоны как реакционноактивные вещества в момент образования в присутствии спиртов, не успевая димеризоваться, образуют сложные эфиры. Моно- эфиры нефтяных нафтеновых кислот бутандиола и бутиндиола были также получены взаимодействием нафтенов натрия с соответствующими диолами в условиях межфазного катализа в присутствии – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ).



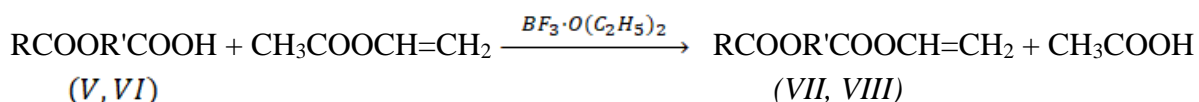
где, R – нафтеновый радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – (I), –CH<sub>2</sub>C ≡ CCH<sub>2</sub> – (III)

Исследования показали, что полученные моно- эфиры бутандиола (I) и бутиндиола (III) окисляются в присутствии окислительной смеси, состоящей из хромового ангидрида и серной кислоты с образованием соответствующих кислот с выходами 80-90% по схеме:



Где, R – нафтенный радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> – (V), –CH<sub>2</sub>C≡C – (VI)

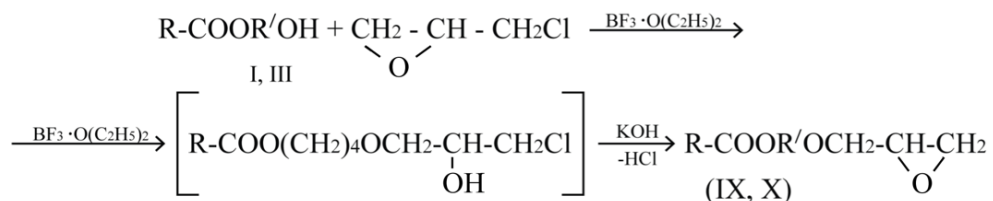
Полученные монокарбоновые кислоты нафтенного ряда (V, VI) по разработанной нами ранее методике взаимодействуют с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и трёхфтористого бора на основе реакции перевинилирования образуются виниловые эфиры соответствующей кислоты (VII, VIII) с выходами 65-80 %.



Где, R – нафтенный радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> – (VII), –CH<sub>2</sub>C≡C – (VIII)

В их ИК спектрах (VII, VIII) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1725-1700 см<sup>-1</sup> характерные для С=О связи сложно-эфирной группы, а также полоса поглощения в области 1640 см<sup>-1</sup> характерные для валентных колебаний двойной связи винильной группы. В ИК спектре (VIII) наряду с вышеуказанными полосами поглощения имеются полосы поглощения в области 2230-2240 см<sup>-1</sup> характерные для тройной связи.

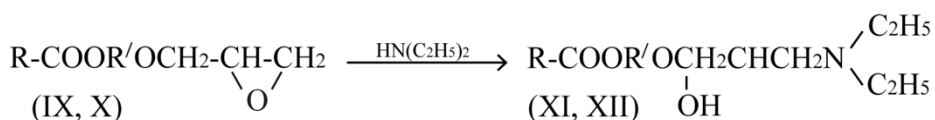
Были осуществлены некоторые химические превращения глицидиловых эфиров НК по оксирановому кольцу с образованием новых производных. Глицидиловые эфиры НК были получены взаимодействием бутилоксиэфира НК с эпихлоргидрином в присутствии BF<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> с дальнейшим дегидрохлорированием полученного хлоргидрина в присутствии щелочи по схеме:



Где, R – нафтенный радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – (IX), –CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub> – (X).

Строение полученного глицидилового эфира (IX) также подтверждено данными ИК- и ПМР-спектрами. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения 3050, 1255, 910 и 860 см<sup>-1</sup> характерные для эпоксидной группы. В ПМР спектрах имеются при δ 4,45-4,65 м.д. (2H, OCH<sub>2</sub>) и при 2,20-3,00 м.д. (м) относящиеся к протону эпоксидного фрагмента (3H, CH-CH<sub>2</sub>)

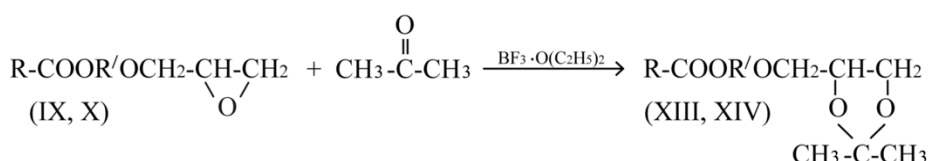
Полученный глицидиловый эфир НК взаимодействует с диэтиламино в присутствии воды и раскрытием оксиранового кольца. В результате образуется соответствующий аминспирт (XI, XII) с выходом 80% масс.



Где, R – нафтеновый радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – (XI), –CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub> – (XII).

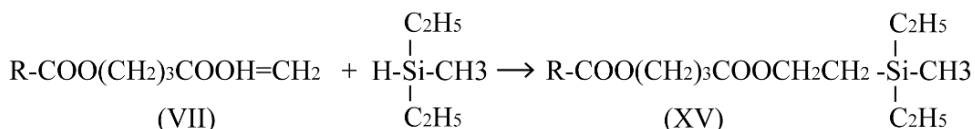
В ПМР спектрах наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам 2,29-2,33 м.д. (м) [2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>].

Также, на основе глицидилового эфира НК (IX) получены производные 1,3-диоксалана (XI) взаимодействием ацетона на вышеописанного глицидилового эфира (IX) в присутствии эфирата трёхфтористого бора с образованием целевого продукта с выходом 70% по схеме:



Где, R – нафтеновый радикал, R' = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – (XIII), –CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub> – (XIV).

Показано, что гидросилилирование винилового эфира НК протекает в присутствии катализатора платинахлористоводородной кислоты в среде абсолютного бензола при 80-85<sup>0</sup>С с образованием кремнийсодержащего эфира НК с выходом 75,8% по схеме:



Где, R – нафтеновый радикал.

Строение полученных продуктов подтверждено ИК-спектральным анализом и данными ПМР. В ИК спектре (XII) обнаружены полосы поглощения в области 1160 см<sup>-1</sup> характерные для валентных колебаний С-О связи, исчезли полосы поглощения в области 2130 и 3300 см<sup>-1</sup> характерные для винильной группы. Также присутствуют полосы поглощения симметрических деформационных колебаний связи Si – С при 1240-1260 см<sup>-1</sup>. В ПМР спектрах сигналы при δ 4,45 и δ 1,35 м.д. характерные для –OCH<sub>2</sub> и С(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> групп соответственно.

## Выводы

Нами полученные хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот, являются достаточно реакционноспособными соединениями, а так же бурно вступают в такие реакции, как реакции ацилирования. Отметим, что в результате проведенных реакции как взаимодействия хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламинем были получены кетоны и димеры кетонов. Полученные и синтезированные авторами новые производные могут применяться, как ингибиторы коррозии.

## Литература

1. Шахмамедова А.Г. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2016, 23 с.
2. Мамедова Н.А. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2000, 23 с.
3. С.А. Мустафаев. Нафтенновые кислоты азербайджанских нефтей и их производные – получение, свойства и применение. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2007. 39 с.
4. Велиев М.Г., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. //Нефтехимия. Москва. – 2009, Т.49, №3, с. 247-252.
5. Алиева А.Г., Велиев М.Г., Мамедова Н.А. //Аз. хим. журнал. - 2009, №2, с. 194-197.
6. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. //Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сб. научн. тр-ов. Беларусь. Минск, - 2011, с. 290-297.
7. Шахмамедова А.Г. Баку. //XVII Респ. науч. конф. - 2013, с. 32.
8. A.Shahmammadova. // 26 Ulusal Kimya Kongresi. – 2012, p.74
9. Mustafayev S.A., Veliyev M.G., Mamedova N.A. //IV Baku International Congress. Baku. – 1997, p. 50-55.
10. Мустафаев С.А., Велиев М.Г., Мамедова Н.А. // Журнал «Экоэнергетика». Баку, - 2005, №2, с.31-33.

## NEFT NAFTEN TURŞULARININ SINTEZI VƏ ONLARIN XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Şahməmmədova Aida Gülağa<sup>1</sup>, Xue Yang<sup>2</sup>, Cheng Long<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

<sup>1</sup>aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

### XÜLASƏ

Tədqiqat üçün xammal kerosin-qaz neft fraksiyalarından ayrılmış neft naften turşuları olmuşdur. Məqalədə istifadə olunan xammalın fiziki və kimyəvi məlumatları verilir. Civə asetat və bor üçlüfluorid eferatın iştirakı ilə müvafiq turşuları vinil asetatla qarşılıqlı təsirindən neft nafteninin və bəzi tsiklik karboksil turşuların finil efirlərinin alınması üsulları işlənib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş doymamış efirlər çox reaksiyaqabil birləşmələrdir və yeni törəmələr əmələ gətirmək üçün hidrosilliləşmə və dien kondensasiyası reaksiyalarından daxil ola bilirlər. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, bu istiqamətdə tədqiqatlar davam etdirilərək, bu işdə tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan neft naften turşularının doymuş və doymamış efirlərinin sintezi üsulları işlənib hazırlanmış, onların kimyəvi çevrilmələri və antimikrob modifikasiya xüsusiyyətləri də tədqiq edilmişdir. Neftin naften turşularının turşu xloridləri alınmışdır ki, onlar çox reaksiyaqabil birləşmələrdir və güclü şəkildə asilləşmə reaksiyasına girirlər. Butandiol və butindiol qlikol kimi istifadə edilmişdir. Həmçinin, naften turşusu xloridlərinin üçlüetilaminlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları aparılaraq miqdarı məhsuldarlığında

---

ketonlar və keton dimerləri alınmışdır. Ketonlar, reaksiya qabil maddələr kimi, spirtlərin iştirakı ilə əmələ gəlmə anında, dimerləşməyə vaxt tapmadan efirlər əmələ gətirirlər. Sintez edilmiş bütün yeni törəmələrdən korroziya inhibitorları kimi istifadə etməyi tövsiyə edilir.

**Açar sözlər:** naften turşusu, turşu xloridləri, qlisidil efirləri, butindiol.

## **SYNTHESIS OF PETROLEUM NAFTHENIC ACIDS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES**

**Shahmammadova Aida Gulaga<sup>1</sup>, Xue Yang<sup>2</sup>, Cheng Long<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

<sup>1</sup> aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

### **ABSTRACT**

The raw materials for the study were petroleum naphthenic acids isolated from kerosene-gas oil fractions. The article provides physical and chemical data of the raw materials used. By reacting the corresponding acids with vinyl acetate in the presence of mercuric acetate and boron trifluoride etherate, methods of obtaining phenyl ethers of petroleum naphthene and some cyclic carboxylic acids have been developed. It has been shown that the synthesized unsaturated esters are very reactive compounds and can undergo hydrosilylation and diene condensation reactions to form new derivatives. Taking into account the above, researches in this direction were continued, in this study, methods of synthesis of saturated and unsaturated esters of petroleum naphthenic acids containing various functional groups were developed, their chemical transformations and antimicrobial modification properties were also studied. Acid chlorides of naphthenic acids of petroleum have been obtained, which are very reactive compounds and undergo strong acylation reactions. Butanediol and butynediol have been used as glycols. Also, by reacting naphthenic acid chlorides with triethylamine, ketones and ketone dimers were obtained in quantitative yield. Ketones, like reactive substances, form esters at the moment of formation in the presence of alcohols without having time to dimerize. The authors propose to use all new derivatives obtained and synthesized as corrosion inhibitors.

**Key words:** naphthenic acid, acid chlorides, glycidyl esters, butyndiol.