

САБИНА ЗАКИР КЫЗЫ АХМЕДОВА

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С КАТАЛИТИЧЕСКИМ УЧАСТИЕМ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА И N-МЕТИЛ-
ПИРРОЛИДОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ
КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ**

2314.01 – Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку – 2016

Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов им.
академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Научный руководитель: *д.х.н. А.Г. Талыбов*

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор

Гусейнов Г.З.

д.х.н., доцент

Алиева Р.В.

Ведущая организация: Институт химии присадок им. акад.
А.М.Кулиева НАН Азербайджана
лаборатории «Присадок к топливам» и
«Теоретических основ синтеза и
механизма действия присадок»

Защита диссертации состоится «27» мая 2016 г. в 12³⁰ час. на
заседании Диссертационного Совета Д 01.031 при Институте
нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
по адресу: 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в
библиотеке Института нефтехимических
процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАН
Азербайджана

Автореферат разослан «23» апрель 2016 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
д.х.н., профессор**

Ибрагимова М.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Сложные эфиры карбоновых кислот широко применяются в различных отраслях промышленности как растворители, компоненты различных ароматических эссенций, отдушки в парфюмерии и косметике, пищевые добавки, смазочные материалы, присадки к смазочным маслам и топливам, реагенты для обработки текстиля и бумаги, а также при получении лекарственных препаратов, инсектицидов и т.д.

Традиционным методом получения сложных эфиров карбоновых кислот является этерификация их одноатомными спиртами в присутствии кислых или щелочных катализаторов, использование которых требует дополнительной антикоррозионной защиты применяемого оборудования. Кроме того, этот метод обладает рядом существенных недостатков, таких как длительность процесса, необходимость использования избытка спирта, тщательная очистка и обезвоживание сырья и т.д.

Одним из перспективных направлений совершенствования процессов получения сложных эфиров карбоновых кислот является поиск новых видов катализаторов, позволяющих значительно сократить продолжительность процесса этерификации и повысить экологичность процесса.

Перспективным классом таких катализаторов являются ионные жидкости, отвечающие принципам «зеленой химии». Несимметричность строения, пространственная изолированность обуславливают ионный характер жидкой фазы; они обладают низкой температурой плавления, практически не имеют давления насыщенных паров, негорючи, высокополярны, электрохимически устойчивы и имеют высокую электропроводимость. Возможность варьирования природы составляющих ионов делает их привлекательными для использования во многих химических реакциях.

С этой точки зрения работа, посвященная синтезу новых ионных жидкостей и использованию их в качестве катализатора в процессе получения сложных эфиров карбоновых кислот, актуальна и заслуживает внимания.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является разработка новых методов синтеза сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии «зелёных» катализаторов, ионных жидкостей 1,4-диметилпиперазин дигидросульфата (1,4-ДМПДС)

и/или N-метилпирролидон гидросульфата (N-МППС). Для достижения этой цели решены следующие конкретные задачи:

Разработан экологически чистый метод синтеза сложных эфиров гексановой, гептановой, бензойной кислот, а также природных нефтяных кислот с C_1-C_8 алифатическими спиртами в присутствии ионно-жидкостных катализаторов 1,4-диметилпиперазин дигидросульфата, N-метилпирролидон гидросульфата и N-метилпирролидон гидросульфата, нанесенного на природный галлаузит.

Структура синтезированных соединений доказана данными элементного анализа и спектральными методами: ИК-, 1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопией, рентгено-структурной кристаллографией (РСК), а индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Научная новизна работы.

1. Разработан метод синтеза ионной жидкости (1,4-диметилпиперазин дигидросульфата) взаимодействием 1,4-диметилпиперазина с серной кислотой.

2. Разработаны направления экологически чистых методов синтеза алкиловых эфиров гексановой кислоты взаимодействием её с C_1-C_8 алифатическими спиртами в присутствии «зеленых» катализаторов 1,4-ДМПДГС и N-МППС.

3. Получены алкиловые эфиры гептановой кислоты этерификацией её спиртами C_1-C_8 в присутствии N-МППС с высокими выходами целевых продуктов.

4. Разработана методика процесса этерификации бензойной кислоты C_1-C_8 алифатическими спиртами с использованием природного галлаузита, нанесенного на него N-МППС.

5. Получены алкиловых эфиры природных нефтяных кислот взаимодействием с C_1-C_8 алифатическими спиртами в присутствии N-МППС

6. Выявлена возможность использования полученных сложных эфиров карбоновых кислот в минимальных количествах в качестве антиоксидантов и депрессоров для гидроочищенных дизельных топлив.

7. Показано, что с добавлением гексилового эфира гексановой кислоты и гексилового эфира бензойной кислоты термоокислительная стабильность дизельного топлива значительно улучшается.

8. Выявлено, что добавление к дизельному топливу сложных эфиров приводит к снижению температур помутнения и застывания.

Практическая ценность работы. Разработан эффективный метод синтеза сложных эфиров алифатических и ароматических карбоновых кислот в присутствии «зеленых» катализаторов 1,4-ДМПДГС и N-МПГС.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и республиканских конференциях, таких как:

1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference dedicated to the 90th anniversary of the National leader of Azerbaijan Heydar Aliyev (Baku-Azerbaijan 2013); Gənc alimlərin III Respublika innovativ ideya yarmarkası (Bakı, 2013); Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransın məruzələrin tezisləri (1 cild, Bakı-Azərbaycan, 2014); Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları.(Bakı-Azərbaycan, 2014); 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, dedicated to the oil workers day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the contract of the century (Bakı-Azərbaycan, 2014); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” elmi-praktiki konfrans (II hissə Bakı-Azərbaycan, 2015); 13th İbn Sina International Conference of pure and applied heterocyclic chemistry “Heterocyclic chemistry for sustainable future” (Hurgada, Egypt 2015); Bakı Dövlət Universiteti Ekologiya və torpaqsüənəşliq fakültəsi, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqsüənəşliq elmlərinin aktual problemləri” IV Respublika elmi konfransının materialları, (Bakı, Azərbaycan, 2015); Azerbaijan National Academy of Science council of young scientists and specialists, Academic science week International Multidisciplinary forum dedicated to the 70th anniversary of Azerbaijan National Academy of Sciences (Baku, Azerbaijan, 2015).

Опубликованные труды по диссертационной работе: По результатам диссертационной работы опубликованы 18 научных трудов, из них 9 научных статей в республиканских и международных журналах, 9 тезисов докладов.

Объем диссертации:

Работа изложена на 172 страницах компьютерного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, из 155 библиографических наименований, включая 6 таблиц и 69 рисунков.

Достоверность результатов. Структуры синтезированных соединений идентифицированы с помощью современных приборов и методов анализа (ИК-, ^{13}C , ^1H ЯМР-спектроскопий, рентгеноструктурной кристаллографии (РСК) и тонкослойной хроматографии).

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность и области применения полученных продуктов.

В первой главе обсуждаются общие принципы современного состояния и методы синтеза сложных эфиров карбоновых кислот с применением различных ионных жидкостей, а также рассмотрены области применения сложных эфиров.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов получения сложных эфиров гексановой, гептановой, бензойной и природных нефтяных кислот с C_1 - C_8 алифатическими спиртами и дана спектральная характеристика синтезированных соединений.

Третья глава содержит фактический материал, полученный в результате проведенных исследований. В ней дана общая характеристика изученных реакций и образующихся продуктов, проведен подробный анализ спектральных данных.

Четвертая глава посвящена результатам испытания полученных гексилового эфира гексановой кислоты и гексилового эфира бензойной кислоты в качестве антиоксидантной и депрессорной присадок к дизельным топливам.

В выводах представлены основные результаты проведенных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез 1,4-ДМПДГС (I) и N-МПГС (II) проведён взаимодействием 1,4-диметилпиперазина и N-метилпирролидона с расчётным количеством серной кислоты при комнатной температуре в течение 24 ч с дальнейшим высушиванием полученного продукта при давлении 2 мм.рт.ст. при 50°C. Выход (I) составил 98%, удельная электропроводность 33.7 См/см при t=30.1°C, а кислотное число 629 мг КОН/г.

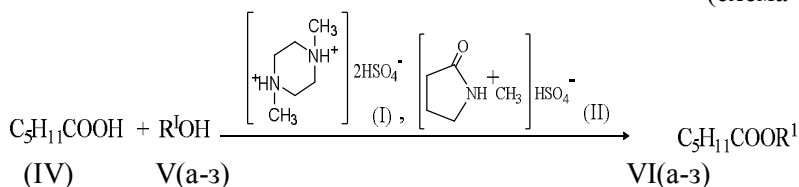
Структура 1,4-ДМПДГС и N-МПГС была подтверждена с помощью ИК-, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, DEPT-135 спектроскопий.

Гетерогенный катализатор для проведения процесса этерификации карбоновых кислот простыми спиртами C₁-C₈ получен путём нанесения 5 г N-МПГС в сухом ацетонитриле на 95 г природного галлаузита с дальнейшим высушиванием полученного катализатора при 50°C и 3 мм.рт.с в течение 5 ч.

Синтез сложных эфиров гексановой кислоты (VIa-з) взаимодействием её с алифатическими спиртами в присутствии 1,4-ДМПДГС(I) N-МПГС (II)

Настоящая работа посвящена экологически безопасному методу синтеза сложных эфиров гексановой кислоты с использованием в качестве катализатора N-метилпирролидон гидросульфата (схема 1).

(схема 1)



R=C₅H₁₁-(IV); R¹= CH₃-Va, VIa (I 87%, II 95%); C₂H₅-Vб, VIб (I 85%, II 90%); C₃H₇-Vв, VIв (I 85%, II, 91%); C₄H₉-Vг, VIг (I 86%, II 91%); C₅H₁₁-Vд, VIд (I 87%, II 89%); C₆H₁₃- Ve, VIe (I 89%, II 92%); C₇H₁₅- Vж, VIж (I 85% II 88%); C₈H₁₇-Vз, VIз (I 85%, II 92%); Kat=1,4-ДМПДГС (I) или N-МПГС (II).

С целью нахождения оптимальных условий синтеза алифатических эфиров гексановой кислоты (IV) взаимодействием её с

первичными спиртами (Va-з) было изучено влияние различных параметров на ход реакции: соотношение реагирующих компонентов, температура реакции, количество и состав катализатора. Соотношение гексановой кислоты (IV): метилового спирта (Va) варьировали в пределах 1:5.0; количество катализаторов 1-5% масс. от общего количества взятой кислоты, температура реакции 80°C, и времени реакции 5 ч. Результаты проведенных экспериментов с использованием метилового спирта приведены в таблице.1

Таблица 1.

Этерификация гексановой кислоты (IV) с метиловым спиртом (Va).

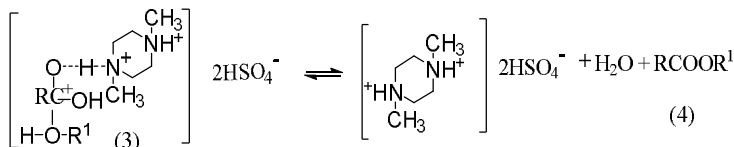
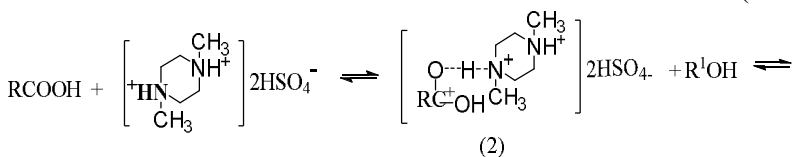
Гексановая кислота (ммоль)	Метиловый спирт (ммоль)	Ионная жидкость %,масс.	Температура, °С	Выход метилового эфира гексановой кислоты, %	
				1,4-ДМПДГС (I)	N-МПГС (II)
20	20	1	80	45	52
20	20	3	80	56	58
20	20	5	80	58	63
20	30	5	80	60	65
20	40	5	80	87	95
20	50	5	80	81	90
20	60	5	80	79	87
20	80	5	80	80	87
20	100	5	80	80,5	87,5

Проведенные эксперименты показали, что с применением 1,4-ДМПДГС (I) или N-МПГС (II) наиболее оптимальными являются следующие условия: гексановая кислота : CH_3OH =1.0:2.0, температура 80°C, количество катализатора 5% масс. Выход сложных эфиров гексановой кислоты (VIa-з) составил соответственно для 1,4-ДМПДГС (I)-87% и N-МПГС (II)-95%.

Состав и чистота синтезированных алифатических эфиров гексановой кислоты подтверждена элементным анализом, строение полученных соединений доказаны ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопиями.

Согласно схеме (2), предлагаемой для объяснения механизма этерификации с ИЖ в кислой среде, кислород карбоксильной группы захватывает протон 1,4-ДМПДГС (I), и /или N-МПГС (II), образуя ониевый катион (2), который далее реагирует со спиртом $\text{R}_1\text{-OH}$ с образованием сложного комплекса (3). Катион сложного эфира (3), отщепляя ИЖ и воду, образует молекулу сложного эфира (4).

(схема 2)



Гексильный эфир гексановой кислоты (VIe). В ИК спектре (ν , cm^{-1}) всех соединений, содержащих углеводородную цепь (как насыщенную, так и ненасыщенную), наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 2953.79, 2926.23 и 2859.42 cm^{-1} . Эти пики можно отнести к валентным (ν) колебаниям C–H связи в CH_2 и CH_3 группах. Деформационным (δ) колебаниям C–H связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1461.43 cm^{-1} ($\delta_s\text{CH}_3$) и 1351.40 cm^{-1} ($\delta_{as}\text{CH}_2$), а также 1381.43 cm^{-1} ($\delta_s\text{CH}_3$ и CH_2). Полосы поглощения в области 1735.48 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями (C=O) карбонильной группы, а полосы поглощения в области 1171.48 cm^{-1} отнесены к –C–O–C– группе в сложном эфире.

В ^1H ЯМР спектре (VIe) (δ , м.д., CDCl_3) пики с большой интенсивностью в виде триплета проявляются в области 0.855 м.д. и относятся к протонам в C^1H_3 и C^{12}H_3 -группах гексильной и гексановой радикалах.

Пик в области 2.253 м.д. относится к протонам группы, находящихся перед карбоксильным фрагментом молекулы (тр., 2H, $\text{C}^5\text{H}_2\text{COO}$). Пик в области 4.002 м.д. относится к протонам метиленовой группы в (тр., 2H, COOC^7H_2) сложноэфирном фрагменте. Пики в области 1.271 и 1.588 м.д. относятся к протонам метиленовой группы гексильном и гексановом радикалах молекулы.

В ^{13}C ЯМР спектре (VIe) (δ , м.д., CDCl_3) продукта этерификации гексановой кислоты с гексильным спиртом пики в области 13.89 и 13.94 м.д. можно отнести к колебаниям углерода в C^1H_3 и C^{12}H_3 группе (рис. 2). Пики в области δ с = 22.49, 24.59, 25.42, 25.55, 28.56, 31.27,

31.39 м.д. относятся к колебаниям углерода в C-N_2 группе гексиловой и гексановой частях молекулы.

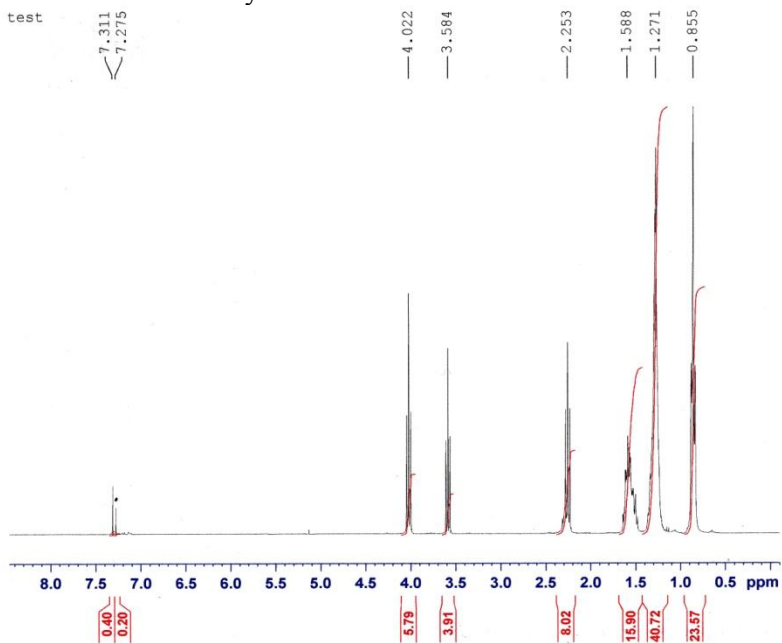


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр гексилового эфира гексановой кислоты (VIe)

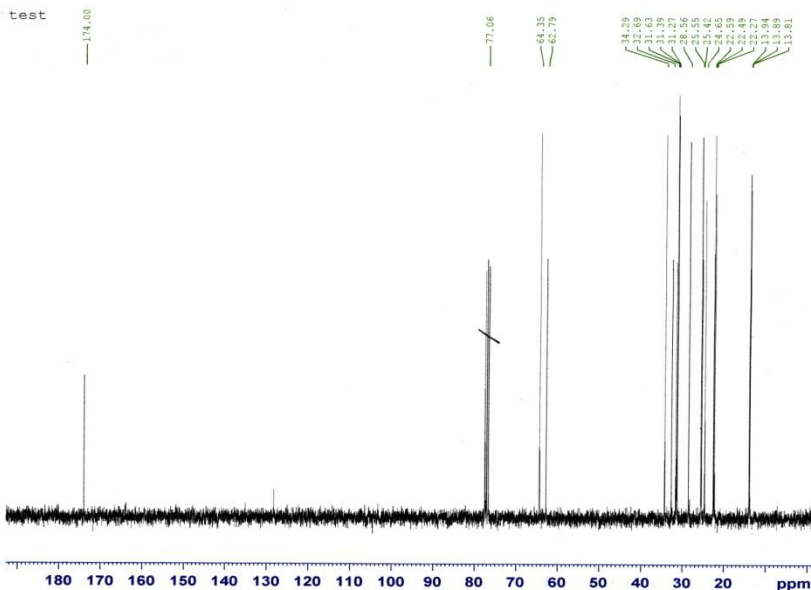


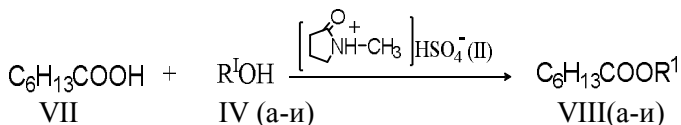
Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр гексилового эфира гексановой кислоты (VIe)

Пики в области 34.29 м.д. отнесены к колебаниям углерода в $\text{C}^5\text{H}_2\text{COO}$, пики в области 64.35 м.д. относятся к колебаниям в метиленовой группе фрагмента COOC^7H_2 молекулы, а область 174.00 м.д. относится к колебаниям углерода в C^6OO гексановой части молекулы.

Синтез сложных эфиров гептановой кислоты (VIII-з) взаимодействием её с алифатическими спиртами в присутствии N-МПГС (II).

В данной работе была синтезирована протонная ионная жидкость N-метилпирролидон гидросульфат (II) с целью определения её влияния на скорость реакции этерификации гептановой кислоты (VII) с $\text{C}_1\text{-C}_8$ (IVa-и) алифатическими спиртами. Найдены оптимальные условия реакции: соотношение реагирующих компонентов 1 моль гептановой кислоты (VI):1.5 моль одноатомного спирта (IVa-и):10 моль, % ИЖ (N-метилпирролидон гидросульфата), (II) при 70-90 $^{\circ}\text{C}$ (схема 3).

(схема 3)

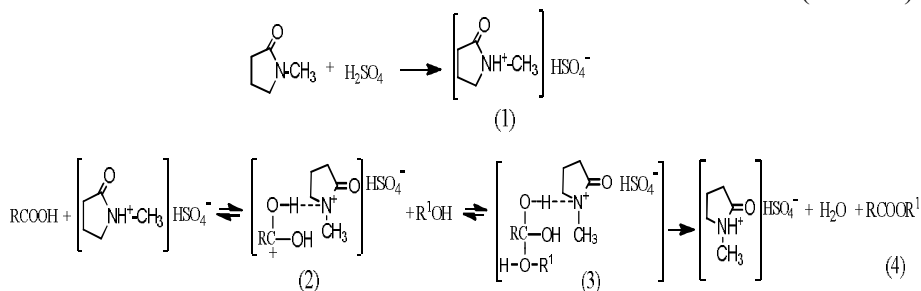


Kat=N-МПГС (II), Гептановая кислота (VII); R¹=CH₃-IVa, VIIIa (80.4%); C₂H₅-IVб, VIIIб (81.5%); C₃H₇-IVв, VIIIв (85.5%); C₄H₉-IVг, VIIIг (85.5%); C₅H₁₁-IVд, VIIIд (86.5%); C₆H₁₃-IVе, VIIIе (97.6%); C₇H₁₅-IVж, VIIIж (84.5%); C₈H₁₇-IVз, VIIIз (88%); Ph-CH₂-IVи, VIIIи (82.4%).

Использование N-метилпирролидон гидросульфата в качестве катализатора при этерификации гептановой кислоты спиртами C₁-C₈ позволяет достичь 80.7-97.1% выходов сложных эфиров гептановой кислоты. Катализатор при этом может быть использован минимум 5 раз.

Согласно схеме, предлагаемой для объяснения механизма этерификации с (ИЖ) в кислой среде кислород карбоксильной группы захватывает протон N-МПГС (II), образуя ониевый катион (2), который далее реагирует со спиртом R₁-OH, образуя сложный комплекс (3). Катион сложного эфира (3), отщепляя ИЖ и воду, образует молекулу сложного эфира (4) по схеме 4:

(схема 4)



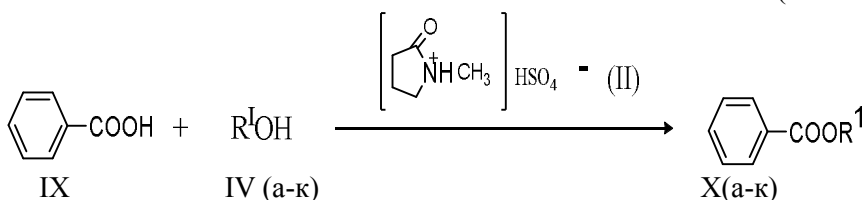
Синтез сложных эфиров бензойной кислоты (IXа-к) взаимодействием её с алифатическими спиртами в присутствии N-МПГС (II), нанесенного на галлузит

В литературе последних лет для протонных ионных жидкостей, используемых в реакциях этерификации встречается термин "task specific ionic liquids" (ионные жидкости целевого назначения).

В данной работе был использован гетерогенный катализатор (N-метилпирролидон, нанесенный на галлузит) для этерификации бензойной кислоты алифатическими спиртами с целью определения их влияния на скорость реакции этерификации.

Для нахождения оптимальных условий синтеза алифатических эфиров бензойной кислоты было изучено влияние различных параметров на ход реакции: соотношение реагирующих компонентов, температура реакции, количество катализатора. Соотношение бензойная кислота (IX) : C₁C₈, циклогексильный и бензиловый спирты (VII а-к) варьировали в пределах 1:1,7 (оптимальным является соотношение 1:1,2), количество катализатора 5% масс. от общего количества взятой кислоты и температура реакции 70-80°C. Выход сложных эфиров бензойной кислоты варьировали в пределах от 82 до 95% (схема 5).

(схема 5)



Бензойная кислота (IX); R¹=CH₃-IVа, Ха (91.4%); C₂H₅-IVб, Хб (90.8%); C₃H₇-IVв, Хв (93.5%); C₄H₉-IVг, Хг (86.5%); C₅H₁₁-IVд, Хд (87.5%); C₆H₁₃-IVе, Хе (97%); C₇H₁₅-IVж, Хж (95.5%); C₈H₁₇-IVз, Хз (95.5%); PhCH₂-IVи, Хи (80.5%); циклогексил-IVк, Хк (70.5%); Kat=(II).

C₆H₅C¹OOC²H₂C³H₂C⁴H₂C⁵H₂C⁶H₂C⁷H₃. Гексильный эфир бензойной кислоты. В ИК спектре гексильного эфира бензойной кислоты (Хе), содержащего насыщенную углеводородную цепь наблюдаются полосы поглощения с максимумами при ν=3066.46 см⁻¹ и 2955.44 см⁻¹. Эти пики можно отнести к валентным колебаниям С-Н связи в СН₃группах. Деформационным (δ) колебаниям С-Н связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1456.16 см⁻¹ (δ_{ассим}СН₃) и 1384.42 см⁻¹ (δ_{симм}СН₃). Полоса поглощения в области 1717.73 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями (С=О) ацетильной части, а полоса поглощения в области 1174.07 см⁻¹ отнесена к -С-О-С-алкильной части молекулы.

В ¹H ЯМР спектре продукта (Хе) (δ, м.д., CDCl₃) отмечен триплет протонов метильных (тр., 3H, C⁷H₃) групп с химическими сдвигами при 0.913 м.д. Сигналы протонов метиленовых звеньев (м., 8H, C⁶H₂, C⁵H₂, C⁴H₂, C³H₂) проявляются в виде мультиплета с разными химическими сдвигами при 1.338 м.д. и 1.766 м.д., а менее интенсивный сигнал триплета δ=4.319 м.д. является сигналом карбоксиметильной группы (тр., 2H, COOC²H₂). Сигналы протонов

ароматического кольца (м., 5H, C₆H₅COO) проявляются в виде мультиплета в области с химическими сдвигами при $\delta=7.423-7.535$ и 8.047 м.д., соответственно.

В ¹³C ЯМР спектре (Xe) (δ с, м.д., CDCl₃) наблюдаются пять сигналов углеродных атомов слабого поля с химическими сдвигами при $\delta=13.99$ (C¹H₃), 22.56 м.д. (C⁶H₂), 25.72 м.д. (C⁵H₂), 28.70 м.д. (C⁴H₂), 31.48 м.д. (C³H₂), соответственно. Сигналы с химическими сдвигами атомов углерода (C²H₂COO) наблюдаются в виде синглета с химическим сдвигом $\delta=65.08$ м.д., а в области 77.14 м.д. имеется химический сдвиг атомов углерода (COOCH₂).

Шесть неэквивалентных атомов углерода ароматического кольца дают шесть пиков в области с химическими сдвигами при 128.28 м.д., 129.51 м.д., 130.55 м.д. и 132.74 м.д. Сигналы химических сдвигов атомов углерода (-C¹OO-) карбоксильной группы дают сигналы при $\delta=166.59$ м.д., которые также надежно доказывают приписываемое этим соединениям строение.

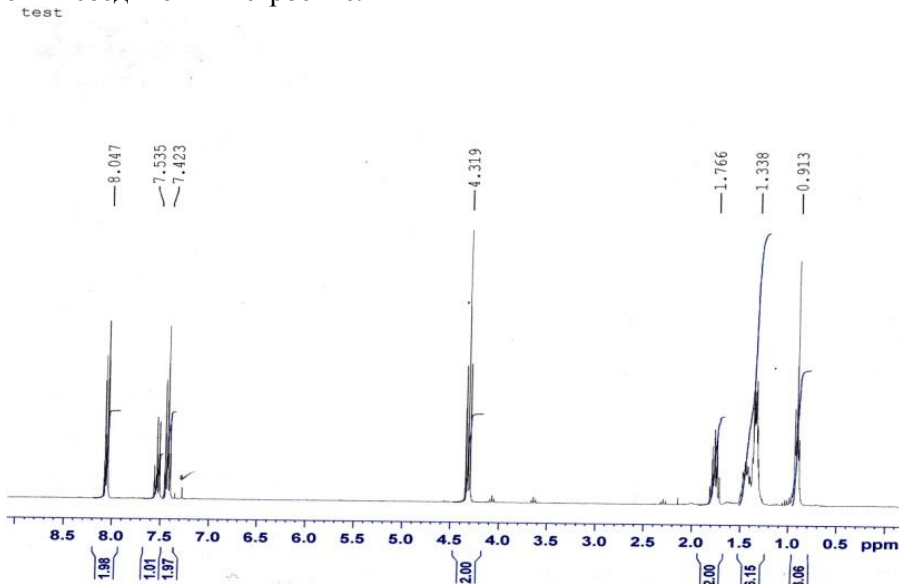


Рис.4. ¹H ЯМР спектр гексилового эфира бензойной кислоты (Xe).

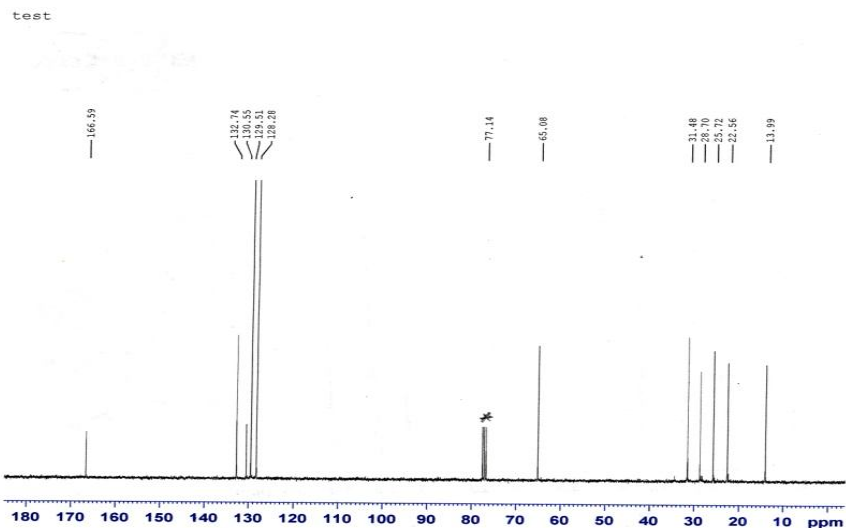


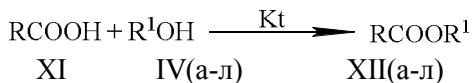
Рис.5. ^{13}C ЯМР спектр гексилового эфира бензойной кислоты (Хе).

Синтез сложных эфиров природных нефтяных кислот (XI) взаимодействием её с алифатическими спиртами в присутствии 1,4-ДМПДГС(I) N-МПГС (II) в качестве катализаторов

В настоящее время нефтяные кислоты пока единственный класс нефтяных кислородных соединений, который нашел широкое применение в различных областях народного хозяйства.

Синтез сложных эфиров природной нефтяной кислоты (XIа-л): Природные нефтяные кислоты (X) имеют $T_{\text{кип}}=70\div 200^{\circ}\text{C}$ при ($P=7,98\cdot 10^{-4}$, МПа= 6 мм.рт.ст.), $\rho_4^{20}=0,9531$ г/см³, $n_D^{20}=1,4615$, кислотное число (К.Ч.)=250÷300 мг КОН/г (схема 6).

(схема 6)



Kt=катализаторы 1,4-ДМПДГС (I) или N-МПГС (II)

R-остатки природных нефтяных кислот (X), $\text{R}^1=\text{CH}_3$ -, IVа, XIIа; C_2H_5 -, IVб, XIIб; C_3H_7 -, IVв, XIIв; C_4H_9 -, IVг, XIIг; C_5H_{11} -, IVд, XIIд; C_6H_{13} -, IVе, XIIе; C_7H_{15} -, IVж, XIIж; C_8H_{17} -, IVз, XIIз; аллил-, IVи, XIIи; пропаргил-, IVк, XIIк; 5-Оксиметилбицикло/2,2,1/-гептен-2-ловый эфир ПНК, IVл, XIIл.

С целью нахождения оптимальных условий синтеза алифатических эфиров природных нефтяных кислот было изучено влияние различных параметров на ход реакции: соотношения реагирующих компонентов, температуры реакции, количества и типа катализатора. Соотношение ПНК (XI): непредельный и алифатический спирт (IVa-л) варьировали в пределах 1:2,0 количество катализаторов 3% масс. от общего количества взятой кислоты и температура реакции 70-80°C. Конец реакции контролировали по кислотному числу реакционной смеси.

Таблица 2

Синтез сложных эфиров природных нефтяных кислот с алифатическими спиртами

Количество C_2H_5OH , г/моль	Количество, % масс., и тип катализатора		Выход эфиров ПНК, % масс.	
	1,4-ДМПДГС(I)	N-МПГС (II)	1,4 ДМПДГС (I)	N-МПГС (II)
1.0	3.0	3.0	30	45
1.1	3.0	3.0	30	52
1.2	3.0	3.0	90	85
1.5	3.0	3.0	65	63
1.6	3.0	3.0	68	57
2.0	3.0	3.0	68	57

* Средняя молекулярная масса природной нефтяной кислоты в расчете на 1 моль

В качестве катализатора также были использованы 1,4-ДМПДГС и N-МПГС. Максимальный выход сложных эфиров составил 85%.

Таким образом, изучение взаимодействия природной нефтяной кислоты с непредельными и предельными спиртами показало, что реакция протекает в значительной степени структурно избирательно, приводя к соответствующим сложным эфирам, как практически единственным продуктам реакции. Каких-либо заметных количеств конечных продуктов иной структуры нами обнаружено не было.

Применение сложных эфиров в качестве антиоксидантов и депрессоров в гидроочищенном дизельном топливе

Синтезированные в ходе выполненных работ сложные эфиры-гексилловый эфир гексановой кислоты (Ve), гексилловый эфир бензойной кислоты (IXe) были исследованы в качестве антиоксидантов и депрессоров дизельного топлива по качественным показателям соответствующего стандарту «Евро-3» (полученного на нефтеперерабатывающем заводе им. Г.А.Алиева).

Для изучения влияния полученных эфиров на термоокислительную стабильность, температуру помутнения и застывания ГОДТ. (гидроочищенного дизельного топлива) нами были приготовлены ряд топливных композиций с вовлечением сложных эфиров (гексилового эфира гексановой кислоты (Ve), гексилового эфира бензойной кислоты (IXe)).

Наиболее приемлемые показатели температуры помутнения и застывания для ГОДТ наблюдались при добавлении к нему двух присадок в концентрации 0.01% таких, как: гексиловый эфир бензойной кислоты (IXe) и гексиловый эфир гексановой кислоты (Ve). Термоокислительная стабильность значительно улучшается, т.е. от 6.3 до 2.1 мг/100мг тонн для гексилового эфира бензойной кислоты. Добавление этого эфира в состав дизельного топлива приводит также к изменению температуры помутнения и застывания. Для гексилового эфира гексановой кислоты (Ve) термоокислительная стабильность улучшается от 6.3 до 2.6 мг/100мг тонн. При этом надо отметить, что вовлечение гексилового эфира гексановой кислоты в количестве 0.004-0.06% способствует также и улучшению низкотемпературных свойств полученных композиций. Так, если для исходного дизельного топлива температуры помутнения и застывания составляют (-9°C) и (-21°C), соответственно, то для гексилового эфира гексановой кислоты температура помутнения составило от -9 до -21°C, а температура застывания составила от -20°C до -32°C.

При добавлении гексилового эфира гексановой кислоты в количестве 0.1-0.6% в дизельное топливо температура помутнения составила от -10 до -21°C, а температура застывания от -30 до -34°C, соответственно. Отметим, что в количестве 0.004-0.06% гексиловый эфир гексановой кислоты может быть зарекомендован как антиоксидант, а в концентрациях от 0.1 до 0.6% он проявляет себя как депрессор.

Для гексилового эфира бензойной кислоты термоокислительная стабильность менялась от 6.5 до 2.1 мг/100 мг, что несколько отличается и значительно превосходит соответствующий октиловый эфир гексановой кислоты. Температура помутнения и застывания для гексилового эфира бензойной кислоты в концентрациях от 0.004 до 0.06 мг/100 мг менялась от -14°C до -34°C, в концентрациях же 0.1-0.6 мг/100 мг низкотемпературные свойства менялись от -9°C до -26°C, соответственно. Температурные показатели свидетельствуют о том, что гексиловый эфир бензойной кислоты в концентрации 0.004-0.06%

может быть зарекомендован как антиоксидант, а в количестве 0.1-0.6% как депрессоры дизельного топлива. Изменяются также низшая теплота сгорания полученных топливных композиций и это связано с наличием атомов кислорода в составе используемых присадок. Остальные физико-химические свойства полученных композиций практически не меняются по отношению к исходному дизельному топливу.

Таким образом, созданы эффективные присадки, позволяющие обеспечить необходимый уровень эксплуатационных свойств (температуры помутнения и застывания, термоокислительная стабильность) для ГОДТ. Синтезированные сложные эфиры гексановой и бензойной кислот могут быть рекомендованы как присадки, позволяющие улучшить термоокислительную стабильность и низкотемпературные свойства дизельных топлив.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирована ионная жидкость (ИЖ) 1,4-ДМПДГС, структура которой установлена спектроскопическими методами и вовлечена в качестве катализатора в реакции этерификации.
2. Исследованы реакции этерификации гексановой кислоты с алифатическими спиртами в присутствии 1,4-ДМПДГС и N-МППГС в качестве катализаторов. Показано, что гексановые эфиры алифатических спиртов образуются с выходами 87-95%.
3. Разработан препаративный метод синтеза сложных эфиров гептановой кислоты с использованием «зеленого» катализатора N-МППГС. Выходы сложных эфиров составили 80-97 %, а время проведения 4.5-5.0 ч. и температура реакции 70-90⁰С.
4. Охарактеризованы продукты этерификации бензойной кислоты с первичными спиртами в присутствии N-МППГС, нанесенного на природный галлуазит. Найдено, что выходы сложных эфиров не зависят от структуры спиртовых радикалов и колеблются от 82 до 95%.
5. Разработана методика получения сложных эфиров нефтяных кислот с одноатомными спиртами в присутствии 1,4-ДМПДГС и N-МППГС в качестве катализаторов с выходами 85-91%.
6. Проведены испытания синтезированных индивидуальных представителей гексилового эфира бензойной кислоты и гексилового эфира гексановой кислоты в качестве антиоксидантов и депрессоров в гидроочищенном дизельном топливе, применение

которых позволяет улучшить антиоксидантную стабильность дизельного топлива от 6.3 до 2.1 мг/100мг тонн и снизить температуры помутнения и застывания на 8-10°C.

Основное содержимое диссертационной работы опубликовано в нижеприведенных статьях и тезисах:

1. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г. Этерификация бензойной кислоты с первичными спиртами, в присутствии ионной жидкости N-метилпирролидон гидросульфата, нанесенного на галлузит. // Журн. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2016, т. 17, № 1(65), с. 39-45.
2. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Абдуллаев Ю.А., Талыбов А.Г. Этерификация карбоновых кислот спиртами в присутствие ионных кислот. // Journal of Qafqaz university-chemistry and biology. 2014, v. 2, № 2, p. 104-124.
3. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Ахмедбекова С.Ф., Сулейманова С.А., Талыбов А.Г. Получение этилового эфира гексановой кислоты и бензилового эфира уксусной кислоты в присутствии катализатора ионной жидкости 1,4-диметилпиперазин гидросульфата. // Журн. Химические проблемы. 2014, № 4, с. 372-376.
4. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Керимов П.М., Нуриев Л.Г., Гулузаде А.Г., Мамедов А.М., Талыбов А.Г. Этерификация природных нефтяных кислот с алифатическими спиртами, катализируемыми ионными жидкостями. // Журн. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015, № 8, с. 14-19.
5. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Сулейманова С.А., Алиева Л.И., Талыбов А.Г. Этерификация гексановой кислоты с алифатическими спиртами в присутствии ионной жидкости. // Журн. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2015, т. 17, № 2(62), с. 106-113.
6. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Сулейманова С.А., Мамедова Э.С., Талыбов А.Г. Синтез сложных эфиров капроновой кислоты с алифатическими спиртами C₁-C₃ в присутствие ионных жидкостей. / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə Ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” IV Respublika Elmi Konfransı. 2015, s. 70.
7. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сулейманова С.А. Синтез сложных эфиров с применением ионных жидкостей 1,4-диметилпиперазин гидросульфата и N-метилпирролидон гидросульфата. / “Gənc alimlərin III Respublika

- innovativ ideya yarmarkası”. Bakı, 2013, s. 41.
8. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сулейманова С.А., Рагимли Н.К., Пашаева А.К. Синтез сложных эфиров пропаргилового спирта, катализируемых ионными жидкостями. / Ümummilli Lider H.Əliyev anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimya Aktual Problemləri” VIII Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2014, s. 114-115.
 9. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сулейманова С.А., Сеидова С.А. Этерификация гептановой кислоты с первичными спиртами, катализируемая N-метилпирролидон гидросульфатом. // Журн. Химические проблемы, 2016, № 1(14), с. 88-93.
 10. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сулейманова С.А., Алмурадов М.М. Этерификация жирных кислот со спиртами в присутствии катализаторов ионных жидкостей. / 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, dedicated to the oil workers day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the contract of the century. 2014, p. 420-421.
 11. Казымова С.З., Аббасов В.М., Сулейманова С.А., Рагимли Н.К., Талыбов А.Г. Синтез сложных эфиров, катализируемых ионной жидкостью 1,4-диметилпиперазин гидросульфат. / Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş «Üzvi reagentlər analitik kimyada» II Respublika konfransının materialları. 2014, s. 148.
 12. Казымова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г. Синтез сложных эфиров нефтяных кислот, катализируемых ионными жидкостями 1,4-диметилпиперазин гидросульфатом и N-метилпирролидон гидросульфатом. / Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik Yubleyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri. 2014, I cild, s. 38-39.
 13. Казымова С.З., Талыбов А.Г., Аббасов В.М., Сулейманова С.А., Айдемиров О.А., Мамедов А.М. Поиск новых способов синтеза сложных эфиров с применением катализатора 1,4-диметилпиперазин гидросульфата. / 1st International chemistry and chemical engineering conference. 2013, p. 148-149.
 14. Мамедова Н.А., Аббасов В.М., Шахмамедова А.Г., Мустафаев С.А., Рзаева Н.Ш., Ахмедова С.З., Керимов П.Н., Талыбов А.Г. Синтез аллилового и пропаргилового эфира природных нефтяных кислот в присутствии ионной жидкости в качестве катализатора. // Журн. Мир нефтепродуктов. Вестник

- нефтяных компаний 2015, № 8, с. 26-31.
15. Шахмамедова А.Г., Аббасов В.М., Мустафаев С.А., Рзаева Н.Ш., Мамедова Н.А., Казымова С.З., Талыбов А.Г. Синтез непредельных эфиров природных нефтяных кислот. // Журн. Нефтепереработка и Нефтехимия. 2014, № 7, с. 30-33.
 16. Ahmadova S.Z., Valiyev I.A., S.R.Baybekov., Hasanli R.Q. Synthesis of methacrylic acid esters catalyzed by ionic liquids. / Academic Science week. 2015 international Multidissiplinar Forum ASW-2015, p. 21.
 17. Akhmedova S.Z., Abbasov V.M., Talybov A.H., Suleymanova S.A. Synthesis of esters natural petroleum acids with ionic liquids as catalysts. / 13th Ibn Sina International Conferense on Pure and Applied Hetrocyclic Chemistry. Hurghada, Egypt, 2015, p. 238.
 18. Мамедова Н.А., Ахмедова С.З., Талыбов А.Г. Этерификация 5-оксиметилбицикло/2.2.1/гептен-2 с природными нефтяными кислотами в присутствии ионной жидкости. // Konfrans Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunub. müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans, Gəncə. 2015 il. № 3, s. 122-124

Səbinə Zakir qızı Əhmədovanın

XÜLASƏ

Piperazin, N-metilpirrolidon əsasında ion mayələrinin katalitik iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin sintezi və yanacaq komponenti kimi tədqiqi

1,4-dimetilpiperazin dihidrosulfat ion mayesi 1,4-dimetil piperazinin sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri reaksiyası əsasında sintez edilmiş və fizik-kimyəvi parametrləri öyrənilmişdir. Sintez olunmuş 1,4-dimetil piperazin dihidrosulfat və N-metil pirrolidon ion mayesi katalizatorlarının iştirakı ilə heksan turşusunun alifatik C₁-C₈ spirtlər əsasında heksan turşusunun mürəkkəb efirlərinin ekoloji təmiz sintezi üsulu işlənib hazırlanmışdır.

N-metilpirralidon hidrosulfat ion mayesi katalizatorunun iştirakı ilə heptan turşusunun C₁-C₈ alifatik spirtlərlə reaksiyasından heptan turşusunun 70-80⁰C-də, 4.5-5.0 saat müddətində 80-97% cıxımla heptan turşusunun mürəkkəb efirlərinin alınma üsul işlənib hazırlanmışdır.

Təbii hallouzitə hopdurulmuş N-metilpirrolidon hidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə benzoyle turşusunun C₁-C₈ alifatik spirtlərlə

qarşılıqlı təsiri ilə mürəkkəb efirləri sintez edilmiş və mürəkkəb efrin çıxımının alkil radikalından asılı olmadığı göstərilmişdir.

N-metilpirrolidon hidrosulfat ion maye katalizatoru iştirakı ilə təbii neft turşusunun alifatik spirtlərlə mürəkkəb efirlərinin üsulu işlənib hazırlanmışdır və çıxımının 85-91% həddində olduğu məyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş mürəkkəb efirlərin quruluşu, element analizi və spektroskopiya üsullarından İQ-, ^1H , ^{13}C NMR rentgen qurluş kristaloqrafiya ilə təyin edilmiş təmizlikləri nazik səth xromatoqrafiya üsulu ilə yoxlanılmışdır.

Benzoy və heksan turşularının heksil efirləri dizel yanacağına antioksidant və depressator kimi istifadə olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, bu efirlər dizel yanacağının bulanma, donma və termostabilliyini artırır.

Sabina Akhmadova Zakir

SUMMARY

Synthesis of esters with catalytic participation on the basis of ionic liquids piperazine and N-methyl pyrrolidone and research as a component of the fuel

Conducted synthesis of new ionic liquid 1,4-dimethylpiperazine hydrogensulfate by reacting 1,4-dimethylpiperazine with sulfuric acid. The influence of various physical and chemical parameters on the yield and selectivity of the desired product have been studied.

The possibility of synthesis of esters by new ecologically methods in the presence of ionic liquid catalysts 1,4-dimethylpiperazine dihydrogensulfate and N-methylpyrrolidone hydrogensulfate by reacting of hexanoic acid with $\text{C}_1\text{-C}_8$ aliphatic alcohols to obtain the alkyl ester of hexanoic acid. There were a preparative method synthesis of heptanoic acid by reacting heptanoic acid with $\text{C}_1\text{-C}_8$ aliphatic alcohols in the presence of

N-methylpyrrolidone hydrogensulfate by the obtaining of alkyl ester of heptanoic acid. The yield of esters is 80-97%, time is 4.5-5.0 hours and reaction temperature is 70-90°C.

By the interaction of benzoic acid with C₁-C₈ aliphatic alcohols in the presence of ionic liquid catalyst N-methylpyrrolidone hydrogen applied to natural hallauzite by obtaining alkyl esters of benzoic acid and found that the yields of esters do not depend on the structure of the alcohol radicals and yield of esters varies from 82 to 95%.

The synthesis of alkyl esters of natural petroleum acids were investigate by the reacting with C₁-C₈ aliphatic alcohols in the presence of N-methylpyrrolidone hydrogensulfate with high yields 85-91%.

By the conducting of individual representatives of the synthesized hexyl ester of benzoic acid and hexyl ester of hexanoic acid as an antioxidants and depressants in purified diesel fuel, the use of which improves the pour and cloud point, thermo-oxidative stability. The structure of the synthesized compounds is proved by elemental and spectroscopic analysis: IR, ¹H, ¹³C NMR spectroscopy, X-ray structure crystallography (RSC) and the individuality of the obtained compounds was monitored by thin layer chromatography (TLC).

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV adına
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

SƏBİNƏ ZAKİR QIZI ƏHMƏDOVA

PIPERAZIN, N-METILPIRROLIDON ƏSASINDA İON MAYELƏRİNİN
KATALİTİK İŞTIRAKI İLƏ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİN SİNTEZİ VƏ
YANACAQ KOMPONENTİ KİMİ TƏDQIQI

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı - 2016