

**КОНСЕРВАЦИОННЫЕ МАСЛА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА
НИТРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ
В ПРИСУТСТВИИ САХАРИНА**

**А.Г.ТАЛЫБОВ, В.М.АББАСОВ,
Л.И.АЛИЕВА, Л.А.МАХМУДОВА, Р.Ф.ГАБИБУЛЛАЕВ**
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева

Изучены возможности синтеза непредельных нитросоединений взаимодействием азотной кислоты с олефинами в присутствии сахарина. Исследованы защитные свойства консервационных жидкостей на основе минерального масла И-40, Zn-солей нефтяных кислот с добавкой смеси нитрогептенов до 3-10% мас. Показано, что защитные действия композиционной жидкости существенно зависят от природы длины гидрофобного радикала нефтяных кислот, а также положительным зарядом на атоме азота в нитрогруппе.

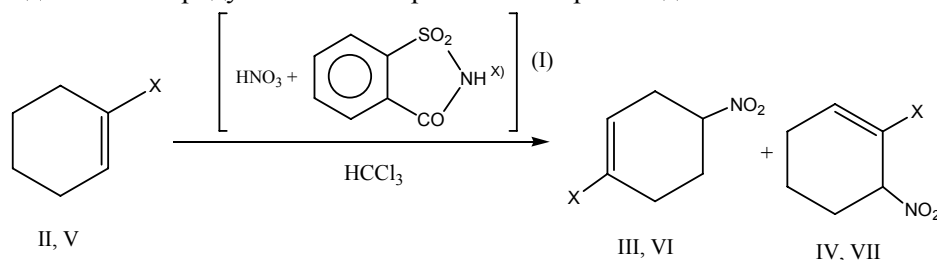
В настоящее время более 20% эксплуатируемых нефтегазовых месторождений содержат H_2S и CO_2 [1]. Проблема защиты металлов, а также обычных конструкционных материалов, сельскохозяйственной техники от коррозии является одной из актуальных задач, поскольку из-за протекания тех или иных коррозионных процессов происходит самопроизвольное ухудшение функциональных свойств металлических поверхностей. Из литературных данных известны разные методы борьбы с коррозией металлов [2,3], одним из которых является применение консервационных материалов [4].

В настоящей работе нами изучены возможности создания композиции консервационных жидкостей на основе минерального масла И-40, Zn-солей нефтяных кислот из бакинских нефтей до (0,75-8,25% мас), с добавкой смеси 1- и 3-нитрогептенов до 3-10 % масс., синтезированный по разработанному нами способу.

Известно, что азотная кислота при нагревании взаимодействует с алканами в присутствии N-гидроксифталимида в среде трифторметилбензола с образованием нитроалканов [5]. В литературе описано взаимодействие концентрированной азотной кислоты с монозамещенной ароматикой в присутствии алюмосиликатного катализатора (β -цеолит Si/Al = 15/22) с образованием смеси нитробензолов [6].

Следует так же отметить, что взаимодействие циклопентена с $AcONO_2$ приводит к смеси, по крайней мере, шести соединений (непредельные нитросоединения и нитронитраты), среди которых отсутствует термодинамически предпочтительное сопряжение 1-нитроциклопентен-1, образование которого можно было бы ожидать в результате депротонирования соответствующего α -нитрокарбокатиона. [7]. Однако, сведений о присоединении концентрированной азот-

ной кислоты к олефинам в присутствии сахарина в литературе не имеется. Нами впервые, с целью выяснения особенностей протекания реакции нитрования различных типов алкенов, осуществлено взаимодействие концентрированной азотной кислоты (80%) в присутствии сахарина с некоторыми олефинами. На примере взаимодействия азотной кислоты и сахарина в мольном соотношении=1:1,2 (I) с циклогексеном (II) установлено, что как вариация природы растворителя (гексан, CH_3NO_2 , CH_3CN), так и изменение температурного интервала реакции, порядка смешения реагентов и их соотношение не позволяет существенно улучшить выход образующихся нитропродуктов. Однако оказалось, что если проводить реакцию алкенов с I (мольное соотношение HNO_3 :сахарин=1:1,2) в растворителе-хлороформе при температуре 60-65 $^{\circ}\text{C}$ в течение 7-7,5 ч, то образуется смесь изомерных нитроолефинов III, IV=60:40 (по ГЖХ методу) с общим выходом 82% и продуктов мононитрования сахарина ~ до 5%.



X = H, II, III, IV; X = Me, V, VI, VII; ^X) сахарин.

Строение смеси соединений 4-нитроциклогексена-1 (III) и 3-нитроциклогексена-1 (IV) было доказано по данным ИК- и H^1 ПМР- спектров. H^1 ПМР-спектр веществ (III) и (IV) был идентичен спектру смеси 3- и 4-нитрогексенов, полученных ранее при нитровании циклогексена ацетилнитратом [8] и борфторидом нитрония [9].

В ИК- спектре (III) и (IV) имелись полосы поглощения $\nu_s 1360$ и $\nu_{as} 1530 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям симметричных и асимметричных валентных колебаний группы NO_2 , а также поглощения $\nu 1630 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям нитрогруппы фрагмента $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHNO}_2$ (аллильная нитрогруппа).

В ПМР спектре установлено наличие двух разных типов протонов при двойной связи и в α - положении к нитрогруппе по мультиплетам $\delta = 5.65$ и 5.95 м.д., а так же $\delta = 4.58$ и 4.92 м.д., соответственно. Помимо веществ (III) и (IV) в остатке содержится продукт, характерный мультиплет протонов для монозамещенного нитрованного бензольного кольца в слабых полях $\delta = 7,1-7,3$ м. д.

Взаимодействие I с 1- метилциклогексеном (V) в аналогичных условиях приводит к образованию смеси 3-метил- 4-нитроциклогексена-1 (VI) и 2-метил-3-нитроциклогексена-1 (VII) с общим выходом 78%. Смесь изомерных нитроолефинов (VI и VII) =70:30. В ИК-спектре смеси веществ (VI) и (VII) имеются интенсивные полосы поглощения при 1380 и 1555 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям нитрогрупп. В ПМР-спектре кроме сигнала с $\delta = 4,79$ м.д., относящегося к CHNO_2 группе соединения VI, имеется также сигнал $\delta = 5,92$ м.д. ($\text{C}=\text{CH}$) и $\delta = 4,57$ м.д. соответствующий CHNO_2 группе соединения (VII) [5].

Найдено, что при взаимодействии I с циклопентеном (VIII) и метилциклопентеном (IX) в аналогичных условиях с веществом (II) с 58% выходом образуется смесь 4-нитро- и 3-нитроциклопентенов (X, XI) в соотношении

(X:XI)=65:35 и 65% с выходом 3-метил-4-нитроциклопентен-1 (XII), 2-метил-3-нитроциклопентен-1 (XIII) в соотношении (XII: XIII)=65:35. ПМР -спектр соответствует спектру, описанному в работе [10].

При переходе к линейным олефинам в аналогичных условиях с веществом II гексен-1 (XIV) с I приводит к продукту нитрования, состоящего из смеси 1-нитро-1-гексена (XV), 1-нитро-2-гексена (XVI) и 3-нитро-1-гексена (XVII) с выходом 57%. Изомерный состав смесей (ГЖХ-метод) XV:XVI:XVII=25:60:45. [11]. Аналогичным образом при нитровании гептена-1 (XVIII) нитрующей смесью I были получены 1-нитрогептен-1 (XIX) и 3-нитрогептен-1 (XX) с выходом 75%. Изомерный состав полученной смеси нитросоединений по ГЖХ-методу составил XIX: XX=25:75. [12].

Для испытаний влияния нитросоединений на коррозионную стойкость консервационных жидкостей нами были выбраны смеси изомеров нитрогептенов.

Коррозионные испытания для оценки проводили на образцах стали Ст-10 размером $40 \times 50 \times 3 \pm 0,3$ мм, приготовленных по общепринятой методике, а критерием оценки защитных свойств консервационных жидкостей является время коррозионного поражения поверхности пластинок из Ст-10 [13].

Испытания консервационных жидкостей проводились в различных условиях: 0,001%-ой H_2SO_4 , морской воде и гидрокамере <Г-4> при температуре $60^\circ C$ и высокой влажности 98-100%. Испытанные консервационные составы приготовлены простым смешением.

Результаты испытаний представлены в табл. Из полученных данных следует, что пластинки из Ст-10 в масле без ингибитора выдерживают в 0,001 % H_2SO_4 3 дня, в морской воде 14 дней, а в гидрокамере <Г-4> 19 дней.

Добавление ингибитора (Б+В) (Б-изомеры нитрогептенов, В-Zn соль нефтяных кислот) в состав консервационной жидкости улучшает его антикоррозионные свойства. В кислой среде лучший результат достигается при использовании масла И-40 с добавлением смеси нитрогептенов 5% и Zn-солей нефтяных кислот 5% (обр №9). При этом время коррозионного поражения поверхности стали Ст-10 увеличивается от 3 до 28 суток.

В морской воде наилучший результат достигается добавлением в масло И-40 5% компонента Б и 5% компонента В (об. 9). При этом время коррозионного поражения поверхности стальных пластинок увеличивается от 14 до 152 суток. Несмотря на более жесткие условия в гидрокамере <Г-4>, время коррозионного поражения поверхности стальных пластинок увеличивается от 19 до 295 суток. При использовании других манипуляционных вариантов (изменение концентрации Б и В в минеральном масле) не дали положительного эффекта.

Повышение защитной способности маслорастворимых композиций (в сочетании смеси нитрогептенов и Zn-солью нефтяных кислот) можно объяснить своевременной пропиткой ингибитором защищаемых рабочих поверхностей, так же донорной способностью этих соединений, которая создается положительным зарядом на атома азота (смесь нитрогептенов), повышенная адсорбируемость, при этом, затрудняет и ионизацию железа, а также катодное выделение водорода. Кроме того, длиноцепные гидрофобные радикалы нефтяных кислот, ориентированные перпендикулярно к поверхности, создает экранирующие защитные слои и предохраняют поверхности от разрушения.

Таблица

**Защитные свойства консервационных жидкостей в различных условиях
(А-минеральное масло И-40, Б-смесь нитрогептенов,
В- Zn-соль нефтяных кислот)**

| № | Состав консервационных композиций | Общее содержание Б+В в масле (% мас) | Срок появления первой коррозионной точки в различных средах (сутки) | | |
|----|-----------------------------------|--------------------------------------|---|--------------|-------------------|
| | | | 0,001% H ₂ SO ₄ | Морская вода | Гидрокамера <Г-4> |
| 1 | Консервационное масло А (100%) | 0 | 3 | 14 | 19 |
| 2 | А(97%)+Б(3%) | 3 | 4 | 28 | 37 |
| 3 | А(97%)+Б(5%) | 5 | 7 | 56 | 68 |
| 4 | А(97%)+Б(7%) | 7 | 15 | 60 | 95 |
| 5 | А(97%)+Б(10%) | 10 | 21 | 85 | 138 |
| 6 | А+Б+В 97+2,25+0,75 | 3 | 21 | 61 | 135 |
| 7 | 95+2,5+2,5 | 5 | 23 | 102 | 162 |
| 8 | 93+5,25+1,75 | 7 | 25 | 138 | 180 |
| 9 | 90+5+5 | 10 | 28 | 152 | 295 |
| 10 | 90+1,75+8,25 | 10 | 20 | 112 | 145 |

Экспериментальная часть

Все ГЖХ анализы проводились в следующих условиях: стеклянные колонки 200×0,4 см, наполненные 5% силиконовым эластомером «ХЕ-60» на хромотоне «N-AW», газ-носитель—азот, скорость 40 мл/мин, 120°С ДПИ. ИК спектры снимали на приборе «UR-20», в области призм NaCl и LiF. ПМР-спектры снимали на приборе «В9 487В», 80 МГц, δ-шкала в CCl₄, внутренний стандарт, ГМДС.

Типовой опыт. К суспензии 5 г (27,3 ммоль) сахарина в 30 мл хлороформе и 2,0 г (32 ммоль) 80% HNO₃ (в расчете на 100% HNO₃) при 40°С и интенсивном перемешивании из капельной воронки добавляли 1,96 г (24ммоль) циклогексена в 10 мл хлороформе и при 60-65°С выдерживали 7-7,5 ч до прекращения выделения оксидов азота. Затем смесь выливали в холодную воду (100 мл). Органический слой отделяли от водной, водную часть экстрагировали хлороформом. Объединенный экстракт промывали водным раствором бикарбоната натрия, сушили над Na₂SO₄, хлороформ отделяли. Получали 2,53 г продукта нитрования (~82,5%) с т. кип. 55-64°С (1 мм рт. ст).

Выводы

1. Нами найдено, что реакция нитрования циклических и линейных олефинов концентрированной азотной кислотой в присутствии сахарина может служить методом синтеза непредельных нитросоединений.

2. Исследованные в качестве консервационных комплексов, полученные на основе смеси нитроагентов и Zn-солей нафтенных кислот весьма перспективны при защите от коррозии сельскохозяйственной техники и прочих сооружений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кутнарено В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Под ред. Кутнарено В.М.М.; Недр 1998, 437 с.
2. de Savignac A., Kabbage T., Dupin P., Calman M. // J.Heterocyclic chem.. 1978, v.15, p.897.
3. Челябинова В.Н., Смыкун Н.В., Курмакова И.Н. // Защита металлов 2003, т.39, №4, С. 395.
4. Аббасов В.М., Гасанов Е.К., Керимова Н.Г., Абдуллаев Е.Ш., Гасымов З.З., Халилов А.А., Махмудова Л.А. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки 2005, № 1(2), с. 15
5. Isozaki S., Nishiwaki P., Sakaguchi S. // Chem. Commun. // 2001. №15. p.1352.
6. Заявка № 09/188589. Япония. РЖХим. 2001, 09, 19Н85П
7. Borisenko A.A., Nikulin V.A., Wolfe S., Zefirov N.S., Zuk N.V. // JACS 1984, v.106, p.1074
8. Criswold A.A., Starcher P.S. J. // Org. Chem., 1966, v.31, p.357
9. Мурсакулов И.Г., Талыбов А.Г., Гусейнов М.М. и др. //ЖОХ., 1979, т XV, в 1, с.95.
10. Мурсакулов И.Г., Талыбов А.Г., Гусейнов М.М. // Док. АН Азерб ССР. 1978, т. 34. №3. с.35.
11. Carrol F.I., White J.D., Wall M.E. //J. Org. Chem. 1963, v.29, №5, p. 1236-1239.
12. Гребенюк А.Д., Исмаилова Р.А., Токболатов Р.Б. //ЖОХ, 1990, т.26, №3, с.680.
13. Кондратов В.М., Благовидов И.Ф., Резников В.Д. //Консервационные и рабочие-консервационные смазочные материалы и методы их испытания. М.: Химия, 1979, в. 33, с. 72.

**SAXARİNİN İŞTİRAKI İLƏ AZOT TURŞUSU VASİTƏSİLƏ
OLEFİNLƏRİN NİTROLAŞMA MƏHSULLARINDAN ALINAN
KONSERVASIYA MAYELƏRİ**

**A.H.TALIBOV, V.M.ABBASOV,
L.İ.ƏLİYEV, L.A.MAHMUDOVA, R.F.HƏBİBULLAYEV**

XÜLASƏ

Məqalədə saxarinin iştirakı ilə olefinlərin azot turşusu vasitəsilə nitrolaşma reaksiyası tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, reaksiyanın məhsulları doymamış nitrobirləşmələrdir. Tərkibində 3-10% nitroheptan, neft turşusunun sink duzu saxlayan İ-40 mineral yağı ilə konservasiya mayesi hazırlanmış, göstərilmişdir ki, konservasiya mayesinin mühafizə qabiliyyəti tərkibində yüksək gidrofob radikalı saxlayan neft turşusu ilə müsbət azot atomuna malik olan nitro qrupudur

**CONSERVATION OILS ON THE BASIS OF THE PRODUCT
OF OLEFINS NITROUS ACID NITRATION IN THE PRESENCE OF SACCHARIN**

**A.G.TALIBOV, V.M.ABBASOV,
L.J.ALIYEVA, L.A.MAKHMUDOVA, R.F.GABIBULLAYEV**

SUMMARY

There has been studied the possibility for unsaturated nitrocompounds synthesis by interaction of nitrous acid with olefins in the presence of saccharin. There have been studied the protective properties of conservation liquids on the basis of mineral oil I-40, Zn-salt of petroleum acids with addition of nitroheptenes mixture to 3-10% by mass. The composition liquids protective actions have been shown to depend significantly on native of length of petroleum acids hydrophobic radicals as well as positive charges on nitrogen atom in nitrogroup.