

## ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА И МЕТИЛНАФТАЛИНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мамедов, Р.А.Ахмедова

Бакинский государственный университет

*Исследованы реакции циклоалкилирования нафталина и 1-, 2-метилнафталинов в присутствии цеолитных катализаторов КМЦУ и Цеокар-3Ф. Найдены оптимальные условия реакций, при которых достигаются высокие выходы целевых продуктов – 60-70% мас. На основе ИК- и ЯМР-спектров установлено, что основными продуктами реакций являются 1- и 1,2-замещённые нафталины. Определены эксплуатационные свойства синтезированных циклоалкилнафталинов в качестве смазочных масел. Установлено, что по комплексу физико-химических, реологических, температурных свойств они могут применяться в качестве основы синтетических смазочных материалов*

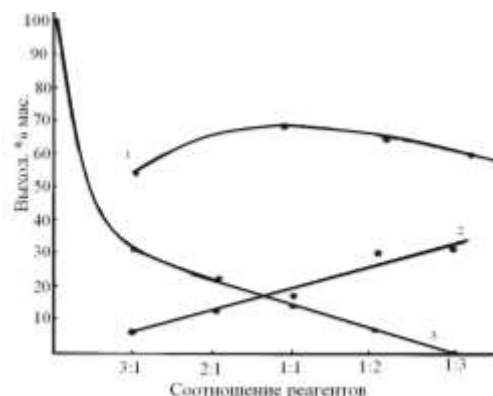
Среди органических соединений ароматического ряда одно из важных мест занимают нафталин и его производные, которые в значительном количестве получают из продуктов переработки нефти и каменноугольной смолы. В тяжёлой смоле пиролиза, получаемой при пиролизе низкооктановых бензинов и газойлей, содержится ~25% мас. нафталина и 30 % мас. метилнафталинов, которые не находят пока квалифицированного применения. В то же время надо отметить, что алкилпроизводные этих углеводородов могут представить практический интерес для получения на их основе синтетических смазочных масел,

компонентов реактивных топлив (гидрированием их в алкилдекалины), пластификаторов, присадок к маслам и др.

С этой целью изучались реакции циклоалкилирования нафталина и 1- и 2-метилнафталинов на катализаторах КМЦУ (катализатор микросферический цеолитный У-формы) и гранулированном Цеокар-3Ф – цеолитном катализаторе, содержащем оксиды редкоземельных элементов (2-3.5 %), отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8$ . В качестве исходных продуктов использовали реактивный нафталин, 1- и 2-метилнафталины; циклоолефины: циклопентен, циклогексен и метилциклогексен с чистотой 99 %.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельной изучалась реакция алкилирования нафталина циклогексеном на катализаторе КМЦУ. Исследовалось влияние температуры, времени, мольного соотношения реагирующих веществ на выход целевого продукта — циклогексилнафталина. На рисунке 1 приводятся кривые зависимости изменения состава продуктов реакции от мольного соотношения  $\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{C}_6\text{H}_{10}$ .



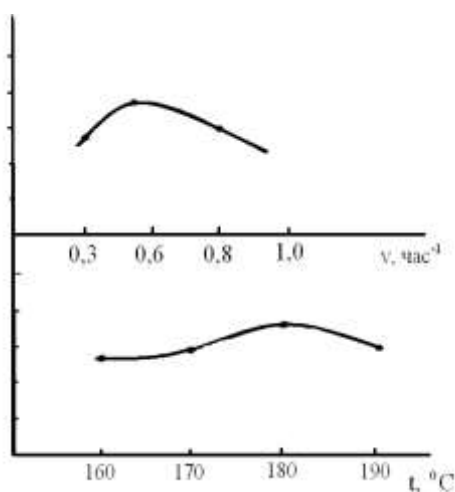
**Рис. 1.** Зависимость конверсии нафталина (1) и выходов: моноциклогексилнафталина (2); дидиклогексилнафталина (3) от соотношения реагентов.

Найдены оптимальные условия для получения моноциклогексилнафталина: температура реакции  $180^{\circ}\text{C}$ , мольное отношение нафталин:циклогексен=1:1, продолжительность реакции 2 часа, весовое отношение олефин:катализатор =1:0.5. Выход продукта реакции 64.4 %мас.

При найденных оптимальных условиях проводилось алкилирование нафталина циклопентеном и метилциклогексеном. При этом надо отметить, что при алкилировании циклопентеном выход целевого продукта получается выше — 66.3 мас.%, а при исполь-

зовании метилциклогексена выход на 9.4 % ниже (55 % мас.), что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями, возникающими при атаке метилциклогексильным ионом.

Реакция циклоалкилирования метилнафталинов проводилась на гранулированном катализаторе Цеокар-3Ф в проточной системе. Исследовалось влияние температуры ( $160\text{-}190^{\circ}\text{C}$ ), мольного отношения реагентов (1:1; 1:1.5; 1:2), объемной скорости подачи реагентов ( $0.3; 0.5; 0.8 \text{ час}^{-1}$ ) на выход метилциклоалкилнафталинов.



**Рис. 2.** Зависимость выхода продуктов реакции алкилирования метилнафталина циклогексеном: 1 - от объемной скорости; 2 - от температуры.

На рис. 2 приведены кривые изменения выхода метилциклогексилнафталина от объемной скорости и температуры. На основании полученных данных приняты следующие оптимальные условия: температура реакции  $180^{\circ}\text{C}$ , мольное отношение  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ : циклоолефин=1:1, объемная скорость подачи реагентов  $0.5 \text{ час}^{-1}$ . Выход метилциклоалкилнафталинов составил 75-77 %мас.

Исследовалась возможность повторного использования катализаторов. Было выявлено, что высокая активность катализатора сохраняется в течение пяти опытов при време-

ни контакта 2 часа. С увеличением количества опытов выход целевых продуктов падал. Термообработка катализатора при  $500^{\circ}\text{C}$  в токе воздуха полностью восстанавливала его активность и выход продуктов реакции оставался постоянным на протяжении 10-проводимых циклов «реакция-термообработка».

Продукты реакции циклоалкилирования выделялись вакуумной перегонкой. Физико-химические показатели полученных циклоалкилнафталинов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические показатели циклоалкилнафталинов

Циклоалкилнафталины	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	М.м	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_4^{20}$
1- $\text{C}_5\text{H}_9$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$	260-261	196	1.6129	1.1880
1- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$	273-274	210	1.6019	1.0883
1,4-( $\text{C}_5\text{H}_9$ ) <sub>2</sub> - $\text{C}_{10}\text{H}_6$	297-298	264	1.6105	1.1116

1,4-(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	312-313	292	1.6010	1.0909
1-CH <sub>3</sub> -2-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	288-289	210	1.6085	1.0810
2-CH <sub>3</sub> -1-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	288-289	210	1.6093	1.0874
1-CH <sub>3</sub> -2-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	290-291	224	1.6055	1.0758
2-CH <sub>3</sub> -1-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	290-291	224	1.5960	1.0761
1-CH <sub>3</sub> -2,6-(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>5</sub>	310-311	278	1.6093	1.1056
2-CH <sub>3</sub> -1,6-(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>5</sub>	310-311	278	1.6093	1.1063
1-CH <sub>3</sub> -2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>5</sub>	330-331	306	1.5590	1.0269
2-CH <sub>3</sub> -1,6-(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>5</sub>	330-332	306	1.5541	1.0186

Были исследованы эксплуатационные свойства синтезированных циклоалкилнафталинов в качестве синтетических смазочных масел. Определены их физические свойства, характеризующие возможность их

применения в качестве смазочных масел: кинематическая вязкость при 40 °С и 100 °С, температура застывания и температура вспышки, индекс вязкости.

Таблица 2. Эксплуатационные свойства циклоалкилнафталинов

Циклоалкилнафталины	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с		Индекс вязкости	Температура, °С	
	v <sub>40</sub>	v <sub>100</sub>		застывания	вспышки
1-циклопентил-	38.70	5.60	72	-43	191
1-циклогексил-	39.41	5.71	76	-42	171
1-метил-2-циклогексил-	49.39	6.64	79	Ниже -62	240
2-метил-1-циклогексил-	49.18	6.59	80	Ниже -62	242
1,4-дициклопентил-	63.07	7.93	88	-30	240
1,4-дициклогексил-	64.02	7.99	89	-35	241
1-метил-2,6-дициклогексил-	72.30	8.81	93	-28	244
2-метил-1,6-дициклогексил-	75.11	9.12	95	-25	246

Как видно из таблицы 2, индексы вязкости циклоалкилнафталинов и метилциклоалкилнафталинов (порядка 72-95 ед.), температуры застывания находятся в пре

делах (-25 - -62 °С) и температура вспышки соответствуют требованиям отдельных групп масел.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура синтезированных циклоалкилнафталинов устанавливалась на основе

ИК-спектров (спектрометр Varian FT-IR) (рис.3) и ЯМР-спектров (спектрометр Bruker-300) (рис.4)

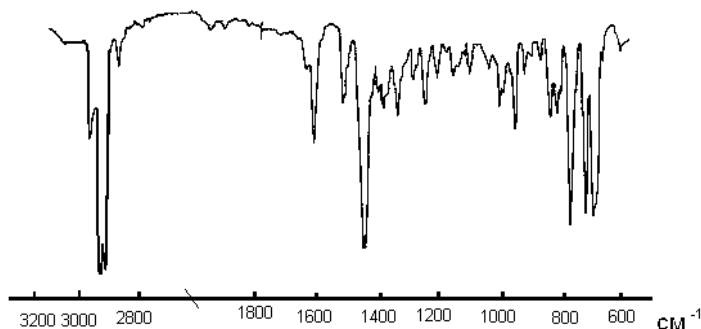


Рис.3. ИК-спектр 1-циклогексилнафталина

В ИК-спектре циклогексилнафталина проявляются интенсивные полосы поглощения в области  $1500, 1600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связи С-С в ароматическом ядре, а также  $1030-1080 \text{ см}^{-1}$ , связанные с плоскостным колебанием связи С-Н. Метиленовая группа в циклоалкильном радикале проявляется при  $1448 \text{ см}^{-1}$ , третичный атом углерода в циклоалкильном радикале имеет дублет с разной интенсивностью двух пиков при  $1385-1399 \text{ см}^{-1}$ , подтверждённый полосой  $3050 \text{ см}^{-1}$  [1,2].

Наиболее характерные для нафталиновой молекулы полосы поглощения связаны с внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н, расположенными в области  $900-675 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы могут быть коррелированы с

числом незамещённых атомов водорода в кольце. Так, в ИК-спектре циклогексилнафталина наблюдаются полосы поглощения в области  $778-735 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям четырёх незамещённых атомов водорода одного кольца и полосы поглощения в области  $818-756 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям трёх незамещённых атомов водорода другого кольца, т.е. это соединение представляет собой 1-циклогексилнафталин. Получение 1-замещённых циклоалкилнафталинов закономерно, так как при атаке электрофильным реагентом в нафталиновой молекуле наиболее доступным является  $\alpha$ -положение.

В ЯМР-спектре циклогексилнафталина (рис.4) определяется наличие трёх неэквивалентных типов протонов.

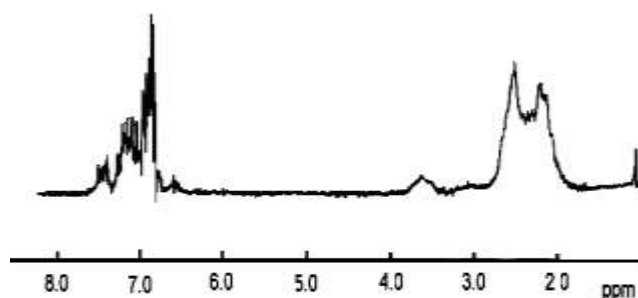


Рис. 4. ЯМР-спектр ( $\text{H}^1$ ) 1-циклогексилнафталина.

Протоны циклогексильной группы ( $10\text{H}$ ) имеют сильный сигнал при 1.8 м.д.,

протон группы  $\text{—CH—}$  проявляется при 3.45 м.д., химический сдвиг при 7.65 м.д. принадлежит 7 протонам нафталинового кольца, причём он указывает на  $\alpha$ -положение.

В ИК-спектрах продуктов, полученных при взаимодействии 1- и 2-метилнафталинов с циклопентеном и циклогексеном, наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $735-763 \text{ см}^{-1}$  и  $820-827 \text{ см}^{-1}$ , характерные для дизамещённого нафталина, т.е. эти фракции представляют собой 1-метил-2-циклогексил(циклопентил)нафталин и 2-метил-1-цикло-

гексил(циклопентил)нафталин [3,4].

В ЯМР-спектрах 1-метил- и 2-метилциклогексилнафталинов эквивалентные протоны нафталинового цикла дают сложный сигнал в области 7.5 м.д. Интенсивный сигнал  $\delta=2.1$  м.д. принадлежит протонам метильной группы ( $3\text{H}$ ). Атом водорода, находящийся в  $\alpha$ -положении относительно ароматического цикла, проявляется при 2.5 м.д. Протоны группы  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  дают сигнал в области 1.42 м.д.

Таким образом, при циклоалкилировании 1- и 2-метилнафталинов в присутствии цеолитных катализаторов в качестве основных продуктов реакции получают 1,2-дизамещённые нафталины.

Анализ данных по определению

физико-химических, температурных и реологических свойств полученных циклоалкилнафталинов свидетельствует о том, что они характеризуются низкой испаряемостью, хорошими вязкостными

качествами, инертностью в агрессивных средах, низкими температурами застывания и по комплексу свойств могут найти применение в качестве основы смазочных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ М.:Мир. 1992. 300с.
2. Сильверстейн Р., Бассер Г., Мохил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М. :Мир. 1977. 430 с.
3. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.:Химия. 1985. 230с.
4. Werner K., Kennard V., Reyson D. // Austral I. Chem., 1956.№ 3. P. 346-351.

**SEOLIT KATALIZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ NAFTALİN VƏ  
METİLNAFTALİNLƏRİN TSİKLOALKİLLƏSMƏSİ**

*N.F.Əhmədova, S.E.Məmmədov, R.A.Əhmədova*

*Naftalin və 1-, 2-metilnaftalinlərin KMSY və Seokar-3F katalizatorlar iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Reaksiyaların optimal şəraiti təyin edilmişdir, yüksək 60-70 % (k.h.). çıxımla məqsədli məhsullar əldə edilir. 1- və 1,2-əvəz olunmuş naftalinlərin reaksiyanın əsas məhsulları olması İQ- və NMR – spektrləri əsasında sübut olunmuşdur. Sintez edilmiş tsikloalkilnaftalinlərin sürtkü yağları kimi istismar xassələri təyin edilmiş və onların fiziki-kimyəvi, reoloji və temperatur xassələrinə görə sintetik sürtkü materiallarının əsası kimi tətbiq olunma imkanları müəyyənləşdirilmişdir.*

**NAPHTHALENE AND METHYLNAPHTHALENES CYCLOALKYLATION ON THE  
ZEOLITE CATALYSTS**

*N.F.Akhmedova, S.E.Mammadov, N.F.Akhmedova*

*Naphthalene and 1,2-metylnaphthalenes cycloalkylation in the presence of KMZY and Zeokar-3F zeolite catalysts have been analysed. The optimal conditions that favor high yields of the main products (60-70% mass.) have been found. On the basis of IR- and NMR spectra it was established that the main products of reaction are 1- and 1,2-methylnaphthalenes. The operative properties of the synthesized cyclonaphthalenes as the lubricant oils have been determined. It revealed that owing to their physicochemical, rheological and temperature properties they can be used as the base for synthetic lubricant materials.*