

УДК 665.766.2:547.431.2

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕФТЯНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

М.Г.Велиев, С.А.Мустафаев, Х.Р.Дуздабан

Азербайджанская государственная нефтяная академия  
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: [mveliyev@mail.ru](mailto:mveliyev@mail.ru), [hayaledzn@gmail.com](mailto:hayaledzn@gmail.com)

Показано, что глицидиловые эфиры нефтяных нафтеновых кислот взаимодействуют с этилендиамин и бутиламинол с образованием соответствующих аминспиртов.

Полученные взаимодействием глицидилового эфира с бутиламинол аминспирты, вступая в реакцию циклизации с ацетоном, образуют оксазолидины.

**Ключевые слова:** нафтеновая кислота, эфиры, аминспирты, оксазолидин, этилендиамин, бутиламин

Известно, что аминспирты являются одним из важнейших объектов органического и нефтехимического синтеза [1]. Аминспирты используют как поглотители при очистке газов, как сшивающие агенты в производстве полиуретанов, в качестве ускорителей вулканизации в резиновой промышленности [2]. Комплексы аминспиртов с ионами металлов применяют в гальванотехнике для безцианидного покрытия медью и цинком, что улучшает адгезию к поверхности и придает покрытиям блеск и устойчивость к коррозии [3]. Аминспирты являются исходным или полупродуктом для синтеза эпоксидных смол и полимеров, многих физиологически важных соединений и препаратов, что делает актуальной разработку новых методов синтеза этого класса соединений [4-10]. В последнее

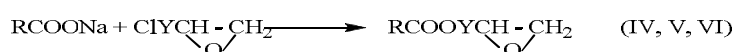
десятилетие были разработаны различные методы получения аминспиртов [11,12,13]. Продолжая исследования в этом направлении, в данной работе приводятся результаты исследования по получению и изучению свойств аминспиртов нефтяных нафтеновых кислот на основе глицидиловых эфиров и этилендиамина.

Глицидиловые эфиры получают по следующей схеме:

- оксиэфиры нефтяных нафтеновых кислот при температуре 0-5<sup>0</sup>С вступают в реакцию с эпихлоргидрином в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . В результате получают галогенгидрины нафтеновых кислот. Хлор легко дегидрогалогенируется при температуре 0-5<sup>0</sup>С и в присутствии порошкообразного едкого калия образуются глицидиловые эфиры нафтеновых кислот:



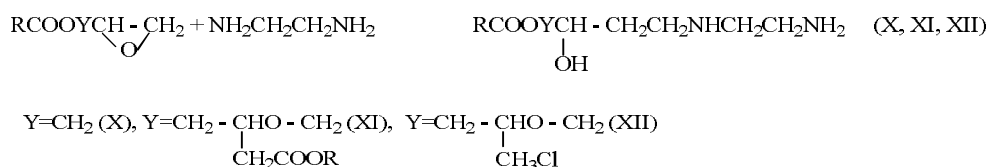
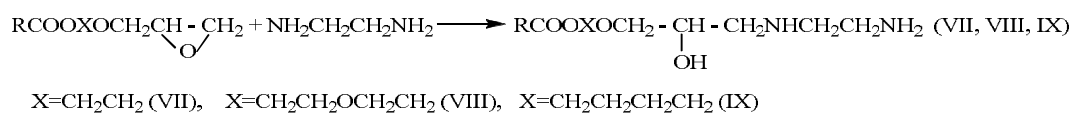
X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(I), X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(II), X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(III).



Y=CH<sub>2</sub>(IV), Y=CH<sub>2</sub>- $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOR} \end{array}$ -CH<sub>2</sub>(V), Y=CH<sub>2</sub>- $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{Cl} \end{array}$ -CH<sub>2</sub>(VI)

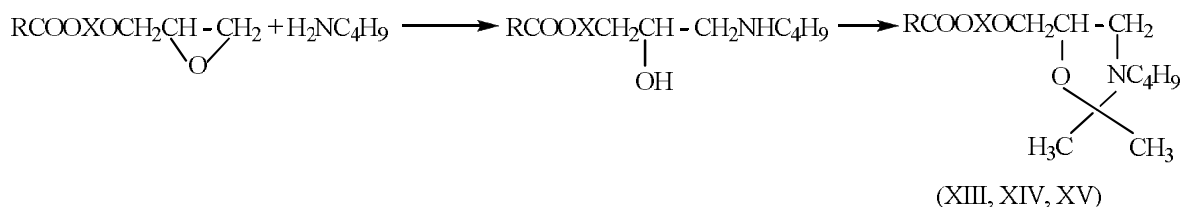
При взаимодействии полученных глицидиловых эфиров нафтеновых кислот с этилен-диамином при температуре 50 °С

образуются соответствующие аминоспирты с выходами 65-80 %:

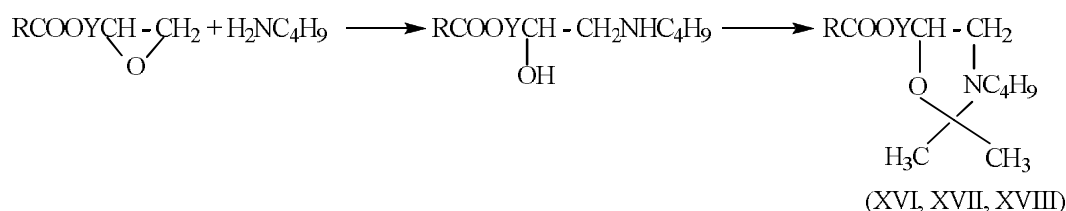


Строение синтезированных аминоспиртов (VII-XII) подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК и ПМР спектрах синтезированных аминоспиртов отсутствуют полосы поглощения, характерные для эпоксидного кольца (3060, 1255, 960 см<sup>-1</sup>), и одновременно обнаружены полосы поглощения валентных колебаний NH<sub>2</sub> группы в области 3300-3260 см<sup>-1</sup> и полоса поглощения в области 3215 и 3460 см<sup>-1</sup>, характерная для NH и OH группы. В

ПМР спектре соединений сигнал метиленовой группы (-N-CH<sub>2</sub>-) проявляется в области 2.45 м.д. в виде синглета. Сигнал NH<sub>2</sub> группы представлен синглетом с химическим сдвигом в области 3.77 м.д., а сигнал NH группы обнаружен в области 8.15 м.д. [14,15]. При взаимодействии глицидиловых эфиров с бутиламинообразуются аминоспирты, реакция которых с ацетоном приводит к образованию оксазолидина.



$\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2$  (XIII),  $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$  (XIV),  $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  (XV)



$\text{Y}=\text{CH}_2$  (XVI),  $\text{Y}=\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{COOR}}{\text{CHO}}-\text{CH}_2$  (XVII),  $\text{Y}=\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3\text{Cl}}{\text{CHO}}-\text{CH}_2$  (XVIII)

Строение синтезированных оксазолидинов подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектрах имеются

характерные полосы поглощения в области 1035-1070, 1105-1115, 1170-1210 см<sup>-1</sup>, свойственные для оксазолидинового цикла [14,15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез глицидиловых эфиров нефтяных нафтеновых кислот. Синтез соединения (I).** К смеси 86г (0.2моль) оксиэфира нефтяных нафтеновых кислот и 0.2 мл эфирата трехфтористого бора при перемешивании и охлаждении (0-5 °С) прибавляли 7.9 г (0.086 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 5 часов при 25°С. Перегонкой в вакууме выделено (83-85 %) вещества I с  $T_{кип} = 137-140^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4779$ ,  $\rho_4^{20}=1093 \text{ кг/м}^3$ .

Аналогичным способом получены соединения II, III, характеризующиеся следующими константами: (II) выход 81-86%,  $T_{кип} = 139-145^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4802$ ,  $\rho_4^{20}=1107 \text{ кг/м}^3$ , (III) выход 78-83%,  $T_{кип} = 135-139^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4788$ ,  $\rho_4^{20}=1063 \text{ кг/м}^3$ .

Глицидиловые эфиры нефтяных нафтеновых кислот (IV-VI) получали известным методом [13] и имели следующие константы: (IV) выход 85-88%,  $T_{кип} = 120-135^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4685$ ,  $\rho_4^{20}=1086 \text{ кг/м}^3$ , (V) выход 79-85%,  $T_{кип} = 158-165^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4803$ ,  $\rho_4^{20}=1127 \text{ кг/м}^3$ , (VI) выход 73-78%,  $T_{кип} = 178-185^{\circ}\text{C}/0.3-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4819$ ,  $\rho_4^{20}=1096 \text{ кг/м}^3$ .

**Взаимодействие глицидиловых эфиров нефтяных нафтеновых кислот с этилендиамином. Синтез соединения (VII).** 15.03 г (0.25 моль) этилендиамина при перемешивании и температуре 30-35 °С добавляли по каплям 12.05 г (0.025 моль) глицидилового эфира нафтеновых кислот. Процесс должен идти при перемешивании и температура не должна превышать 30-35 °С. Смесь выдерживали 20 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь сушили  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перегонкой в вакууме выделили

соединение VII. Выход 78-80 %,  $T_{кип}=190-210^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4507$ ,  $\rho_4^{20}=927.4 \text{ кг/м}^3$ .

Аналогичным методом синтезировали соединения (VIII-XII) со следующими константами: (VIII) выход 76-79%,  $T_{кип} = 212-219^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4762$ ,  $\rho_4^{20}=952.2 \text{ кг/м}^3$ , (IX) выход 73-75%,  $T_{кип}=221-233^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4819$ ,  $\rho_4^{20}=973.7 \text{ кг/м}^3$ , (X) выход 68-73%,  $T_{кип}=217-228^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4798$ ,  $\rho_4^{20}=969.5 \text{ кг/м}^3$ , (XI) выход 65-67 %,  $T_{кип}=240-249^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4892$ ,  $\rho_4^{20}=1089 \text{ кг/м}^3$ , (XII) выход 66-72%,  $T_{кип}=237-245^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4888$ ,  $\rho_4^{20}=969.8 \text{ кг/м}^3$ .

**Взаимодействие глицидиловых эфиров нефтяных нафтеновых кислот с бутиламинол. Синтез аминоспиртов (XIII-XVIII). Общая методика.** Смесь, состоящую из 0.02 моль глицидилового эфира нафтеновых кислот, 0.06 моль бутиламина и 5 мл воды, перемешивали до прекращения разогревания и оставляли на ночь. Экстрагирование проводили эфиром. Сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Выход аминоспирта составил 76-78 % (XIII) с  $T_{кип}=222-233^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4777$ ,  $\rho_4^{20}=901.2 \text{ кг/м}^3$ .

Аналогично синтезированы соединения (XIV-XVIII) со следующими константами: (XIV) выход 75-77%,  $T_{кип}=230-235^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4798$ ,  $\rho_4^{20}=935.5 \text{ кг/м}^3$ , (XV) выход 74-76%,  $T_{кип}=243-250^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4802$ ,  $\rho_4^{20}=962.7 \text{ кг/м}^3$ , (XVI) выход 72-75%,  $T_{кип}=245-258^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4817$ ,  $\rho_4^{20}=902.7 \text{ кг/м}^3$ , (XVII) выход 68-72%,  $T_{кип}=255-262^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4817$ ,  $\rho_4^{20}=1068 \text{ кг/м}^3$ , (XVIII) выход 65-67%,  $T_{кип}=260-277^{\circ}\text{C}/0.2-0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{20}=1.4873$ ,  $\rho_4^{20}=997.5 \text{ кг/м}^3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Маретина И.А. Синтетические аспекты химии  $\rho, \pi$ -предельных аминов. //Успехи химии. 1991. Т.60. Вып.1. С.103-133.

Маретина И.А. Синтетические аспекты химии  $\rho, \pi$ -предельных аминов. //Успехи химии. 1991. Т.60. Вып.1. С.103-133.

2. Шмидт В.С., Шестериков В.Н., Межов Э.А. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов. //Успехи химии. 1967. Т.XXXVI. Вып.12. С.2167-2194.  
Shmidt V.S., Shesterikov V.N., Mezov E.A. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов. //Успехи химии. 1967. Т.XXXVI. Вып.12. С.2167-2194.
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 352 с.  
Rosenfeld I.L. Ингибиторы коррозии. М.:Химиюа. 1977. 352 с.
4. Pace Vittorio, Hoyos Pilar, Sinisterra Jose Visente, Alcantara Andres R., Holzer Wolfgang. Highly Regioselective and Efficient Synthesis of Aminoepoxides by Ring Closure of Aminohalohydrins Mediated by KF-Celite. // Synlett. 2011. №13. С.1831-1834.
5. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сб. научн. тр-ов. Белорусия. Минск-2011. С.290-297.  
Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сб. научн. трудов. Белорусиуа. Минск-2011. С.290-297.
6. Мамедова Н.А. Синтез и свойства ненасыщенных эфиров природных нефтяных и индивидуальных циклических карбоновых кислот. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2000. 25 с.  
Мамедова Н.А. Синтез и свойства ненасыщенных эфиров природных нефтяных и индивидуальных циклических карбоновых кислот. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2000. 25 с. *сложнікх мо лекул. М.:1963. 590 с.*
7. Ниязов А.Н., Ораздурдыева Г., Вахабова Х.Д. Эфиры нефтяных кислот. Ашхабад «Блым». 1982. 124 с.  
Ниуазов А.Н., Ораздурдыева Г., Вахабова Х.Д. Эфиры нефтяных кислот. Ашхабад «Блым». 1982. 124 с.
8. Намёткин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтяные кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия. 1982. 184 с.  
Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтяные кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химиуа. 1982. 184 с.
9. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Ищенко Н.Я., Аскеров О.В. // Пластические массы. 2005. №10. С.24-26.  
Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Ищенко Н.А., Аскеров О.В. // Пластические массы. 2005. №10. С.24-26.
10. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердов Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.:Химия. 1982. С.232.  
Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердов Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.:Химиуа. 1982. С.232.
11. Armstrong Alan, Pullin Robert D.C., Jenner Chloe R., Scutt James N.J. Amine-Promoted Synthesis of Vinyl Aziridines. // Org.Chem. 2010. №10. С.3499-3502
12. Cakici Murat, Catir Mustafa, Karabuga Semistan et al. Synthesis and asymmetric catalytic activity of (1 S,1' S)-4,4'-biquinazoline-based primary amines. // Tetrahedron Asymmetry. 2011. 22. №3. С. 300-308.
13. Мустафаев С.А. Нафтяные кислоты азербайджанских нефтей и их производные – получение, свойства и применение. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2007. 39 с.  
Мустафаев С.А. Нафтяные кислоты азербайджанских нефтей и их производные – получение, свойства и применение. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2007. 39 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:1963. 590 с.  
Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:1963. 590 с.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.:Мир. 1976. 541 с.

Гордон А., Форд Р. Спутник химика.  
М.: Мир. 1976. 541 с.

**NEFT NAFTEN TURŞULARARININ QLİSİD EFİRLƏRİ ƏSASINDA AMİNOŞPİRTLƏRİN  
SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**

**M.H.Vəliyev, S.Ə.Mustafayev, X.R.Düzdaban**

*Müəyyən edilmişdir ki, neft naften turşularının qlisid efirləri etilendiamin və butilaminlə reaksiyaya girir və nəticədə müvafiq aminospirotlər alınır. Qlisid efirinin butilaminlə reaksiyasından alınan aminospirotlər sonrakı mərhələdə asetonla tsiklləşmə reaksiyasına girərək oksazolidinlər əmələ gətirirlər.*

**Açar sözlər:** neft naften turşusu, efir, aminospirotlər, oksazolidin, etilendiamin, butilamin.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMINO-ALCOHOL ON THE BASIS OF GLYCIDYL  
ETHERS OF NAPHTENIC ACIDS**

**M.H.Veliyev, S.A.Mustafayev, Kh.R.Duzdaban**

*It revealed that glycidile ethers of naphthenic acids interact with ethilenediamin and butylamine to form relevant amino-alcohols. Amino-alcohols obtained from interaction of glycidile ether with butylamine enter into cyclization reaction with acetone to result in oxazolidins.*

**Keywords:** naphthenic acid, amino alcohols, oxazolidin, ethilenediamin, butylamine.

*Поступила в редакцию 24.01.2014.*