

УДК 610.1.2.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ О-АЛЛИЛФЕНОЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К ТОПЛИВУ ТС-1

А.М.Магерррамов, М.Р.Байрамов, М.А.Агаева, О.Н.Джавадова,
Ш.З.Гасымова, С.Г.Алиева

*Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

В статье приводятся результаты исследований по аминотилрованию 2-(3-тиоамил)- и 2-(3-тиононил)пропилфенолов формальдегидом и вторичными аминами и изучению синтезированных соединений в качестве антиокислительных присадок к топливу ТС-1. Установлено, что они обладают антиокислительными свойствами, причем эффективность действия усиливается при их совместном использовании с моюще-диспергирующей сукцинимидной присадкой С-5А (в соотношении 1:1 мас.). Антиокислительная эффективность составляет 91-93 % (при концентрации добавки 0.1 %).

Ключевые слова: аминотилрование, производные о-аллилфенола, присадка, антиокислительная эффективность

Среди присадок к смазочным маслам и топливам, улучшающих их антиокислительные, противокоррозионные и др. эксплуатационные свойства, производные фенолов, содержащие в своих структурах азот, серу, фосфор и др. гетероатомы, занимают важное место [1-4]. Это в значительной степени связано с их интересными функциональными свойствами, обусловленными наличием в структурах как фенольного гидроксила, так и других групп и атомов, хорошей растворимостью в нефтепродуктах и совмещаемостью с присадками других типов.

С целью получения фенольных антиоксидантов, содержащих в своих структурах одновременно атомы серы и азота, определенный интерес представляет проведение реакции аминотилрования серосодержащих производных аллилфенолов (по Манниху).

В настоящей статье приводятся результаты исследований по конденсации 2-(3-тиоамил)- и 2-(3-тиононил)пропилфенолов с формальдегидом и аминами и изучению антиокислительных свойств полученных соединений в составе реактивного топлива ТС-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в качестве исходного сырья фенолсульфиды были получены известным методом - гомолитическим тилрованием о-аллилфенола амил- и нонилтиолами при температуре 80⁰С в присутствии незначительных количеств инициатора - динитрила азоизомаэляной кислоты [5].

Реакция тройной конденсации фенолсульфидов с формальдегидом и аминами проводилась при их эквимоляр-

ном соотношении при температуре 70-75⁰С в течение 4-5 час.

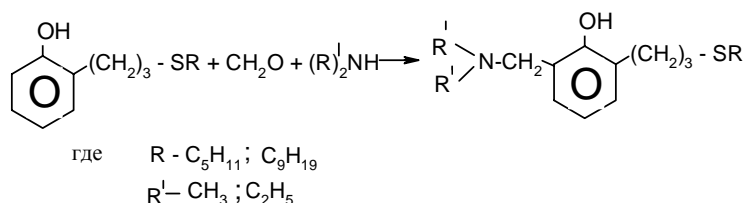
Целевые соединения выделили из реакционной смеси превращением их в соответствующие четвертичные аммониевые соли и последующим разложением водным раствором аммиака.

Структуры синтезированных соединений установлены физико-химическими методами и данными ЯМР-спектроскопии. Спектральные исследования проводились на аппарате Bruker (Германия).

На течение реакции тройной конденсации по Манниху, как известно, влияют различные факторы [6]. В зависимости от условий реакции (соотношения реагентов, температуры, природы катализатора, продолжительности др.) могут образоваться продукты различной степени конденсации. Существенное влияние на течение

процесса оказывает соотношение реагирующих веществ, строение и положение заместителей в фенольном ядре относительно гидроксильной группы.

Реакция аминотиметилирования взятых фенолсульфидов при эквимольном соотношении реагентов, в основном протекает по следующей схеме:



т.е. аминотиметильная группа вступает в свободное орто-положение с образованием 2-(3-тиоалкил)пропил-6-диметиламинофенола. Синтезированные соединения

представляют собой вязкие вещества, хорошо растворимые в топливах и маслах. Выходы их составляют 70-77% (от теорет.), характеристика приводится в табл.1

Табл. 1. Характеристика азот- и серосодержащих фенольных соединений

№	Соединения	Выход, % (от теорет)	n_D^{20}	d_4^{20} кг/м ³	Содержание, %		Содержание гидроксильной группы (по Верлею), %
					серы	азота	
I		75.0	1.5235	985	$\frac{10.69}{10.77}$	$\frac{4.67}{4.74}$	$\frac{5.62}{5.74}$
II		77.4	1.5242	974	$\frac{9.86}{9.91}$	$\frac{4.26}{4.33}$	$\frac{5.13}{5.26}$
III		69.6	1.5160	984	$\frac{9.05}{9.11}$	$\frac{3.91}{3.98}$	$\frac{4.76}{4.84}$
IV		74.0	1.5143	969	$\frac{8.37}{8.44}$	$\frac{3.62}{3.69}$	$\frac{4.42}{4.48}$

Структуры полученных соединений (I-IV) были установлены ЯМР-спектроскопией. Соед. (I) ¹H ЯМР спектр (CCl₄, δ, м. д): 0.87 т (3H, CH₃); 1.15 д (3H, CH₃); 1.3 м (4H, 2CH₂); 1.55 м (2H, CH₂); 2.26 с

(6H, CH₃-N-CH₃); 2.5 и 3.0 м (2H, CH₂-Ar); 2.5 м (2H, CH₂-S); 3.05 м (1H, CH-S); 3.5 м (2H, CH₂-N); 6.55-6.9 (3H, arom); 9.6 с (1H,OH). ¹³C (CCl₄, δ, м. д): 14.9; 20.9;

22.3; 29.4; 30.8; 31.2; 38.1; 39.2; 44.4; 63.8; 118.2; 119.3; 126.7; 127.3; 131.4; 157.3.

Соед. (III) ^1H NMR (CCl_4 , δ , м. д): 0.96 т (3H, CH_3); 1.29 д (3H, CH_3); 1.59 м (4H, 2CH_2); 1.63 м (4H, 2CH_2); 1.67 м (2H, CH_2); 1.79 м (4H, 2CH_2); 2.28 с (6H, $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$); 2.53 д (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 2.73 т (2H, $\text{CH}_2\text{-S}$); 3.32 м (1H, CH-S); 3.47 с (2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ar}$); 6.4-7.1 (3H, аром); 9.4 с (H, OH). ^{13}C (CCl_4 , δ , м. д): 13.91; 18.01; 19.71; 21.82; 23.31; 25.65; 26.94; 28.04; 33.94; 34.31; 40.02; 41.13; 44.41; 59.29; 116.31; 118.78; 125.29; 125.51; 153.12.

Принимая во внимание наличие антиокислительных свойств у большинства функциональнозамещенных фенольных соединений, представлял научный интерес выявить термостабилизирующие свойства синтезированных азот- и серосодержащих производных о-аллифенола в составе реактивного топлива ТС-1.

Исследования проводились в аппарате ТСРТ-2 в статических условиях

при 150°C (по ГОСТ 11802-88) [7]. Об антиокислительной эффективности соединения судили по количеству образовавшегося в топливе осадка в присутствии добавки (в концентрации 0.05 и 0.1%) и без добавки, в одинаковых условиях испытаний. Для сравнения проводились и испытания топливных композиций, содержащих ионол (эталон).

Как известно, выпадению осадков в топливе в определенной степени могут препятствовать и поверхностно-активные вещества, в том числе и присадки моюще-диспергирующего действия, например, сукцинимидная присадка С-5А, используемая в составах смазочных масел. С целью создания новых топливных композиций, отличающихся высокими антиокислительными свойствами, были составлены бинарные системы из синтезированных азот- и серосодержащих фенольных соединений и присадки С-5А (в соотношении 1:1 мас.), которые также испытаны в топливе ТС-1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенных испытаний приводятся в табл. 2. Для сравнения в этой же таблице приводятся и результаты испытаний топлива с известной антиокислительной присадкой ионол в концентрации 0.05 и 1%.

Как видно из результатов сравнительных испытаний, синтезированные нами 2-(3-тиоалкил)пропил-6-диалкиламинометилфенолы обладают хорошими антиокислительными свойствами по сравнению с ионолом. Так, введение их в состав топлива ТС-1 в концентрации 0.05-0.1 % позволяет снизить количество образующегося в нем осадка от 17.8 мг/100 мл (без добавки) до 3.7-6.1 мг/100 мл. Эффективность антиокислительного действия составляет 65.7-79 %.

Среди синтезированных фенольных соединений, содержащих в структурах одновременно атомы серы и азота, наилучшими антиокислительными свойст-

вами обладает 2-(3-тиоамил)пропил-6-диэтиламинометилфенил, при использовании которого в концентрации 0.1 % эффективность составляет 79 %. При сочетании его с присадкой С-5А достигается 93 %-ная антиокислительная эффективность.

При введении в состав топлива ТС-1 промышленной присадки ионол в концентрациях 0.05 и 0.1 % антиокислительная эффективность составляет всего 46.7 и 69.7 % соответственно.

Очевидно, высокую антиокислительную эффективность этой композиции можно объяснить синергизмом – совместным действием входящих в нее компонентов (фенольного антиоксиданта с детергентно-диспергирующей присадкой С-5А). При сочетании же с присадкой С-5А 2-(3-тиононил)пропил-6-диметиламинометилфенола эффективность снижается в среднем на 2 %.

Табл. 2. Исследование влияния 2-(γ -алкилтио)пропил-6-диалкиламинометилфенолов и их композиций с сукцинимидной присадкой С-5А на термоокислительные свойства топлива ТС-1

Исследованный образец	Концентрация добавки, % масс.	Количество нерастворимого осадка, мг/100 мл топлива	Антиокислительная эффективность, %
2-(3-тиоамил)пропил-6-диметил-аминометилфенол	0.05	4.6	74.1
	0.1	4.1	77.3
2-(3-тиоамил)пропил-6-диэтил-аминометилфенол	0.05	4.0	77.8
	0.1	3.7	79.0
2-(3-тионил)пропил-6-дими-тиламинометилфенол	0.05	6.1	65.7
	0.1	5.6	68.5
2-(3-тионил)пропил-6-диэтил-аминометилфенол	0.05	4.8	73.0
	0.1	4.3	77.0
2-(3-тиоамил)пропил-6-диметил-аминометилфенол + С-5А (1:1 мас.)	0.05	2.3	88.0
	0.1	1.4	91.0
2-(3-тионил)пропил-6-диэтил-аминометилфенол + С-5А (1:1 мас.)	0.05	2.2	89.3
	0.1	1.2	93.0
Ионол (2,6-дитрет. бутил-4-метиленфенол)	0.05	9.5	46.7
	0.1	5.4	69.7
Топливо ТС-1 (без добавки)	-	17.8	-

Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований, можно рекомендовать композиции, состоящие из азот- и серосодержащих производных о-

аллилфенола и присадки С-5А (в соотношении 1:1 мас.), в качестве термо-стабилизирующих добавок к реактивному топливу ТС-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат 6864381 США. Способ получения ацилоксибензолсульфонатов, МПК⁷ С07В 45/00. 2005 // РЖХ 2005. 05.23-19Н.104П
2. Заявка 10250768 Германия. Смеси, содержащие фенольные стабилизаторы. МПК⁷ С07С 69/88. 2004 // РЖХ. 2005. 05.11-19Н. 128 П.
3. Просенко А.Е. Новые высокоэффективные антиокислительные присадки к смазочным материалам. // Машиностроитель. 2005. № 3. С.43-45.
4. Пат. 6179885 США. Композиции, содержащие ароматические соединения Манниха, и способ их получения. МПК⁷ С10L 1/22. 2001 // РЖХ. 2002. 02.02.-19П. 187П.
5. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку. 2002. 246 с.
6. Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н. Производные фенолов и тиолов. Баку: Элм. 1981. С. 23.
7. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. 1999. С.68.

***O-ALLİL FENOLUN KÜKÜRD- VƏ AZOTSAXLAYAN TÖRƏMƏLƏRİNİN
ALINMASI VƏ ONLARIN TC-1 YANACAĞINDA ANTIOKSIDLƏŞDİRİCİ AŞQAR
KİMİ TƏDQIQI***

***A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, M.A.Ağayeva, O.N.Cavadova,
Ş.Z.Qasımova, S.Q.Əliyeva***

Məqalədə 2-(3-tioamil)- və 2-(3-tioamil)propilfenolların formaldehid və ikiliaminlərlə aminometilləşdirilməsindən alınan məhsulların TC-1 yanacağında antioksidləşdirici aşqar kimi tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmələr antioksidləşdirici xassəyə malikdirlər və onların C-5A markalı yuyucu-dispersləşdirici suksinimid aşqarı ilə birlikdə (1:1 nisbətə) istifadəsi zamanı effektivliyi daha da artır. Əlavənin 0.1% qatılığında antioksidləşdirici effekt 91-93 % təşkil edir.

Aşqar sözlər: aminometilləşdirilmə, o-allilfenolun törəmələrini, aşqar, antioksidləşdirici xassə.

***OBTAINING OF SULPHUR-AND NITROGEN CONTAINING DERIVATIVES OF
O-ALLYLPHENOL AND THEIR ANALYSIS AS ANTIOXIDIZING ADDITIVES TO
FUEL TC-1***

A.M.Magerramov, M.R.Bayramov, M.A.Agayeva, O.N.Javadova, Sh.Z.Gasimova, S.G.Aleva

The article presents results of research into aminomethylation of 2- (3-thioamyl) and 2-(3-thiononyl) of propylphenols by formaldehyde and secondary amines and examination of the synthesized compounds as anti-oxidizing additives to fuel TC-1. It has been established that they possess anti-oxidizing properties, and the effect is strengthened when it is jointly used with washing-dispersing sukcinimide additive C-5A (in ratio 1:1mas.). Anti-oxidizing efficiency is 91-93 % (at concentration of additive 0,1 %.).

Keywords: aminomethylation, o-allylphenol derivatives, additive, anti-oxidizing efficiency.

Поступила в редакцию 03.08.2012.