

УДК 547.436 + 621.892.86

## СИНТЕЗ МОРФОЛИНО-2-ГИДРОКСИПРОПИЛ-3-ОРГАНИЛСУЛЬФИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

**В.М. Фарзалиев, Ш.Р. Алиев, Р.М. Бабаи, Р.Ф. Мамедова,  
В.М. Кязимов, Г.М. Кулиева**

*Институт Химии Присадок им.акад. А.М. Кулиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1029, г.Баку, Боюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: [Shah.Karaca@mail.ru](mailto:Shah.Karaca@mail.ru)*

*Поступила в редакцию 16.04.2018*

*Реакцией 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина с органилгалогенидами в присутствии гидроокиси натрия синтезированы ранее неописанные сульфиды. Состав и структура синтезированных сульфидов определены элементным анализом и ЯМР-спектроскопией. Сульфиды хорошо растворяются в маслах и стабильны при хранении. Синтезированные соединения исследованы в качестве защитных присадок в масле М-12 по ГОСТ 9.054-75: при повышенных значениях относительной влажности, температуры воздуха, без конденсации; с периодической или постоянной конденсацией влаги (в камерах Г-4); при постоянном погружении в электролит; при воздействии 0.1% раствора бромистоводородной кислоты. Установлена высокая эффективность исследованных соединений. Выявлена взаимосвязь эффективности синтезированных соединений от их состава и структуры.*

**Ключевые слова:** *сероводород, органилгалогенид, коррозия, ингибитор, смазочные масла, защитные присадки.*

### ВВЕДЕНИЕ

Различные погодно-климатические и атмосферные условия при эксплуатации техники требуют соответствующих мер по защите ее как в период работы, так и при хранении, транспортировке и длительных простоях.

Для этих целей используются защитные присадки к смазочным маслам, сообщающие им требуемые рабочие-консервационные свойства.

Одной из важнейших проблем в направлении создания перспективных присадок и их композиций является изучение влияния их состава на различные характеристики состояния поверхностных слоев металла, в том числе на коррозионные повреждения.

В промышленности такие защитные присадки, как АКОР-1, КП, В 15/41, МСДА-1 и др. используются для создания рабочие-консервационных моторных масел [1]. Однако эти присадки, наряду со

сложным составом, обладают сложной технологией получения, а также, в связи с развитием промышленности, не могут полностью защитить новоизобретенные моторы и механизмы от коррозии.

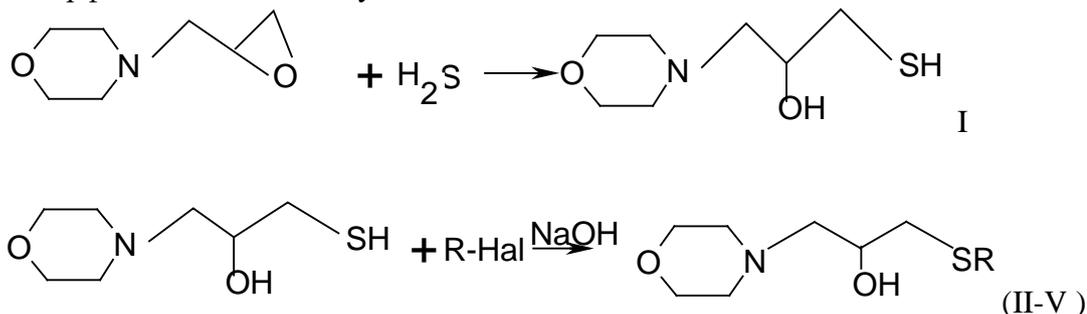
Так, эксплуатировать технику с моторными маслами, содержащими ингибиторы коррозии АКОР-1, В15/41 и КП нецелесообразно, так как эти присадки, обладая высокой зольностью, вызывают повышенный износ деталей в двигателях. Присадки МСДА-1 с высокой защитной эффективностью при высоких температурах начинают разлагаться и становиться коррозионно-агрессивной по отношению к цветным металлам.

Исходя из этого, возникает острая необходимость в создании новых высоко-эффективных, универсальных защитных присадок. Согласно литературным данным [2-6], наиболее перспективными защитными присадками к рабочие-консер-

вационным маслам являются производные фенолов, аминифенолов, алифатических и гетероциклических аминов, содержащие в молекуле различные функциональные группы а также гетероатомы (N, S и др.).

С целью разработки новых высокоэффективных защитных присадок, соответствующих вышеуказанному классу, нами были синтезированы новые сульфиды на основе 3-меркапто-2-гидрокси-пропилморфолина. Синтез осуществлён в

две стадии: первоначально обработкой спиртового раствора 2,3-эпокси-пропилморфолина сероводородом в присутствии едкого натрия, получили 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолин; на второй стадии взаимодействием 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина с органилгалогенидами получен ряд соответствующих сульфидов, по ниже следующим схемам:



R = - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (II) ; - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (III) ; - CH<sub>2</sub>-COOH (IV) ; - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH (V)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованный для получения исходного соединения 2,3-эпокси-пропилморфолин был получен реакцией эпихлоргидрина с морфолином и дальнейшей обработкой продуктами реакции 38 %-ным раствором NaOH и имел следующие константы : T<sub>кип.</sub> -74-76<sup>0</sup>C (1.5 мм рт.ст.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> - 1.4678 [7].

### 3-Меркапто-2-гидроксипропил-морфо лин (I)

В круглодонную реакционную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, добавляли 17 г (0.12 моль) 2,3- эпоксипропилморфолина и 60 мл 95%-ного этанола в присутствии 2 %-ного едкого натрия (0.35 г. NaOH + 17 мл H<sub>2</sub>O) и смесь охлаждали до +5<sup>0</sup> C. Затем в смесь пропускали газообразный сероводород в течение 1.5 часа. После завершения реакции продукт экстрагировали бензолом, отгоняли растворитель и остаток перегоняли в вакууме. Выход

целевого продукта 17.9 г (85%), т.кип. 120-122<sup>0</sup> C (2мм), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5147, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1429.

Найдено (%) : C 47.93, H 8.11, N 8.44, S 18.64

C<sub>7</sub> H<sub>15</sub> O<sub>2</sub>NS

Вычислено (%) : C 47.43, H 8.53, N 7.90, S 18.09

### Морфолино-2-гидроксипропил-3-бутил-сульфид (II)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 5.8 г (0.03 моль) 3- меркапто -2-гидроксипропилморфолина (I), 30 мл изопропилового спирта и 4.5 г (0.03 моль) бромистого бутила. При перемешивании при комнатной температуре к смеси прибавляли по каплям 32 %-ый раствор NaOH (1.4 г. NaOH + 3 мл H<sub>2</sub>O) и смесь перемешивали в течение 6 ч. при температуре 75-80<sup>0</sup> C. После окончания

реакции экстрагировали продуктом бензолом, промывали водой, высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Аналогично синтезированы соединения (III, V), характеристика которых приведена в таблице 1.

#### Морфолино-2-гидроксипропил-3-карбоксиметилсульфид (IV)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 3.7 г (0.04 моль) монохлоруксусной кислоты, нейтрализованной 4

%-ным раствором  $\text{NaOH}$  (1.7 г.  $\text{NaOH}$  + 42 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ), 30 мл изопропилового спирта и 7 г (0.04 моль) 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина (I). Перемешивали при комнатной температуре. К реакционной смеси прибавляли по каплям 32 %-ый раствор  $\text{NaOH}$  (1.6 г.  $\text{NaOH}$  + 3.5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Затем смесь перемешивали при температуре 70-75 $^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. Полученную реакционную массу гидролизовали 0.5 ч. соляной кислотой. После окончания реакции продукт экстрагировали бензолом, промывали водой, отгоняли бензол и выделили неперегоняющуюся жидкость (IV). Характеристика приведена в таблице 1.

Табл. 1. Характеристика синтезированных соединений (II–V)

Соединение	Выход, %	Т <sub>кип.</sub> $^{\circ}\text{C}$ (мм рт.ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Формула	Найдено, % Вычислено, %			
						C	H	N	S
(II)	80	155-157 (2)	1.4968	1.0431	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NS}$	<u>56.10</u> 56.62	<u>9.51</u> 9.93	<u>6.53</u> 6.01	<u>14.27</u> 13.74
(III)	75	170-174 (1.2)	1.4902	1.0042	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{NS}$	<u>61.53</u> 61.06	<u>11.05</u> 10.60	<u>5.54</u> 5.09	<u>12.15</u> 11.64
(IV)	72	Неперегоняющаяся прозрачная жидкость	1.5075	1.1622	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$	<u>45.50</u> 45.94	<u>7.74</u> 7.28	<u>6.49</u> 5.95	<u>14.21</u> <u>13.63</u>
(V)	79	Неперегоняющаяся прозрачная жидкость	1.5292	1.1848	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$	<u>49.38</u> 48.85	<u>8.22</u> 8.65	<u>6.84</u> 6.33	<u>13.95</u> 14.49

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ЯМР спектроскопией [8].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений были сняты на приборе "Bruker AV 300" с рабочей частотой 300.13 МГц

( $^1\text{H}$ ). В качестве растворителя использован  $\text{CDCl}_3$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  3- меркапто-2-гидроксипропилморфолина (I) наблюдаются все сигналы, характерные для данной структуры. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.16 dd (2H,  $\text{CH}_2$  SH); 2.26 d (2H,  $\text{NCH}_2$ ); 2.74 t (4H,  $\text{CH}_2$   $\text{NCH}_2$ ); 3.5 t (4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 3.50 m

(1H, CH) ; 3.87 t (1H, SH) ; 4.16 d (1H, OH) (рис.1).

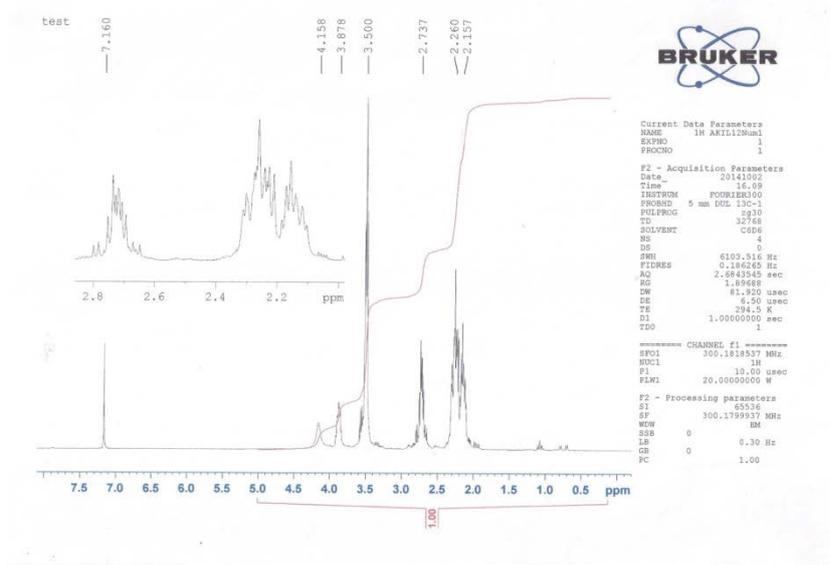


Рис. 1. ЯМР-спектр 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина

Спектр ЯМР (рис. 2) полностью соответствует строению морфолино-2-гидроксипропил -3- бутилсульфида (II), ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ , м.д. : 0.8 t (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-) ; 1.30 m (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-) ; 1.19 m

(2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-) ; 2.1 t (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-) ; 2.2 d (SCH<sub>2</sub>-CH-) ; 2.47 d (2H, NCH<sub>2</sub>) ; 2.55 t (4H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-) ; 3.45 m (H, CH) ; 3.57 t (4H, -CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>) ; 3.77 d (H, OH).

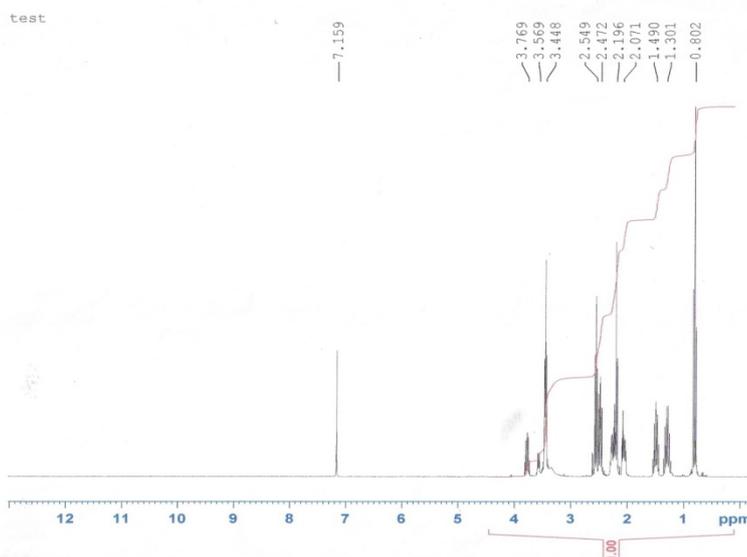


Рис. 2. ЯМР спектр морфолино-2-гидроксипропил-3-бутилсульфида.

Синтезированные соединения стабильны при хранении и хорошо растворимы в смазочных маслах.

Сульфиды, синтезированные на основе 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина, испытаны в качестве присадок к рабоче-консервационным смазочным

маслам. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9.054-75. Защитные свойства указанных соединений исследовали в масле М-12 и оценивали ускоренными испытаниями по методам 1, 4 и 5:

- При повышенных значениях относительной влажности, температуры воздуха, без конденсации; с периодической или постоянной конденсацией влаги (в камерах Г-4);

- При постоянном погружении в электролит;

- При воздействии 0.1% раствора бромистоводородной кислоты.

Результаты испытаний защитных свойств представлены в таблице 2. Выявлена взаимосвязь эффективности синтезированных соединений с их составом и структурой.

Результаты испытаний свидетельствуют, что некоторые исследуемые

сульфиды по эффективности превосходят известную присадку СИМ (алкенилсукцинимидмочевина), выбранную в качестве эталона сравнения. Как видно из табл. 2, все исследованные сульфиды, полученные на основе 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина, проявляют защитные свойства в разной степени. В этих сульфидах, при переходе от алькильных радикалов к радикалам, в составе которых имеются карбоксильные и гидроксильные группы, повышается эффективность защитных свойств соединений. Так, например, в соединениях II и III первые очаги коррозии на образцах в масле М-12 появляются через 15-е сутки, а защитные свойства мало изменяются, тогда как в соединениях IV и V первые очаги коррозии на образцах в масле М-12 появляются через 20 суток, при этом коррозия стала незначительна.

**Табл. 2.** Результаты испытания морфолино-2-гидроксипропил-3-органилсульфидов в качестве защитных присадок к смазочным маслам

Испытуемый образец	Концентрация, % мас.	Коррозия стали – 10 (ГОСТ 9.054-75)						
		Во влажной камере			В морской воде, 24 часа		При воздействии 0.1%-го раствора НВг, 4 часа	
		Время появления очагов коррозии, сутк.	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %
Масло М-12	–	2	94	47	Потемнение	–	50	25
Масло с присадками: II	1.0	15	60	30	75	37.5	62	31
III	1.0	15	56	28	70	35	57	28.5
IV	1.0	20	8	4	4	2	7	3.5
V	1.0	20	4	2	0	0	0	0
СИМ (эталон)	1.0	3	10	5	15	7.5	9	4.5

Известно, что в некоторых случаях смазочные масла выпускаются в промышленности с пакетами присадок. Однако использование таких смазочных масел в машинах и механизмах не может эффективно предохранить их от ржавления.

Так как среди исследованных сульфидов морфолино-2-гидроксипропил-

3-гидроксиэтилсульфид проявил наибольшую антикоррозионную активность, то последний был исследован и в составе пакета присадок ИХП-101, ИХП-21, ДФ-11 и ПМС-200А. Результаты исследования защитных свойств композиций приведены в таблице 3.

**Табл. 3.** Результаты испытания морфолино-2-гидроксипропил-3 гидроксиэтилсульфида в качестве защитной присадки к композиции масла

Испытуемый образец	Коррозия, стали-10 ( ГОСТ 9.054-75 )						
	Во влажной камере			В морской воде, 24 часа		При воздействии 0.1%-го раствора НВr , 4 часа	
	Время появления очагов коррозии, сутки	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %
Масло М-12+1.0% ИХП-101+1.0%ИХП-21+2.0% ДФ-11+ 0.005% ПМС-200А	15	25	12.5	30	15	21	10.5
Масло М-12+1.0% ИХП-101+1.0%ИХП-21+2.0% ДФ-11+ 0.005% ПМС-200А + 1.0% морфолино-2-гидроксипропил-3-гидроксиэтилсульфид	30	4	2	6	3	5	2.5

Как видно из данных таблицы, указанное соединение хорошо совмещается с композицией масел и повышает их защитные свойства. Так, например, если в присутствии указанных масляных композиций первые очаги коррозии на образцах во влажной камере появляются через 15 суток, а коррозия стальных пластинок составляет 12.5 %, в морской воде коррозия пластинок через 24 часа составляет 15%, а в присутствии 0.1% раствора бромистоводородной кислоты 10.5%, то при добавлении морфолино-2-

гидроксипропил-3-гидроксиэтилсульфида в количестве 1% (масс.) к композиции смазочных масел, во влажной камере первые очаги коррозии на образцах появляются лишь через 30 суток, а коррозия пластинок составляет 2%, 3% и 2.5% соответственно.

Т.о, установлено, что морфолино-2-гидроксипропил-3-гидроксиэтилсульфид проявляет высокий защитный эффект и может применяться в качестве защитной присадки к смазочным маслам, а также в составе композиций масла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. 505 с.
2. Резников В.Д., Шестаковская Т.В., Довгопол Е.Е., Чепурова М.Б. Зарубежные масла, смазки, присадки, технические жидкости. М.: Издательство Техинформ. 2005. 280 с.
3. Латюк В.И., Келарев В.И., Кошелев В.Н., Коренев К.Д. Сульфиды ряда сим-триазина как маслорастворимые ингибиторы коррозии. // Химия и технология топлив и масел. 2002, № 5, с. 23-26.
4. Виппер А.Б. Об исследовании механизма действия присадок к моторным маслам. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007, № 1, с. 35.
5. Аббасов В.М., Махмудова Л.А., Габидуллаев Р.Ф., Алиева Л.И., Талыбов А.Г. Влияние антикоррозионных присадок на свойства консервационных жидкостей на основе масла И-40. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008, № 9, с. 34-37.
6. Алиев Ш.Р. Исследование азот-, серо- и фосфорсодержащих производных о-гидроксиалкилтиофенолов в качестве присадок к смазочным маслам. // Химия и технология топлив и масел. 2012, № 3, с. 36-39.
7. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (перевод с немецкого под редакцией профессора Л.С.Эфроса). Государственное научно-техническое из-во химической литературы. Ленинград 1962. 963 с.
8. Balci M. Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopy. METU PRESS. ANKARA. 2000. 458 p.

## REFERENCES

1. Shehter Ju.N., Krejn S.Je., Teterina L.N. Oil-soluble surface-active substances. Moscow: Himiya Publ., 1978, 505 p.
2. Reznikov V.D., Shestakovskaja T.V., Dvvgopol E.E., Chepurova M.B. Foreign oils, lubricants, additives and process liquids. Moscow: Tekhinform Publ., 2005, 280 p.
3. Latjuk V.I., Kelarev V.I., Koshelev V.N., Korenev K.D. Sulfides of sim-triazine as oil-soluble corrosion inhibitors. *Himija i tehnologija topliv i masel - Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2002, no. 5, pp. 23-26. (In Russian).
4. Vipper A.B. On research into mechanism of additives effect on motor oils. *Neftpeperabotka I neftechimiya – Oil Processing and Pertochemistry*. 2007, no. 1, p. 35. (In Russian).
5. Abbasov V.M., Mahmudova L.A., Gabibullaev R.F., Alieva L.I., Talybov A.G. . Influence of anti-corrosion additives on properties of preserving fluid on the basis of И-40 oil. *Neftpeperabotka I neftechimiya – Oil Processing and Pertochemistry*. 2008, no. 9, pp .34-37. (In Russian).
6. Aliev Sh.R. Research into nitrogen-, sulfur- and phosphorus-containing derivatives of hydroxylalcyliophenols as additives to lubricants. *Himija i tehnologija topliv i masel - Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2012, no. 3, pp. 36-39. (In Russian).
7. Paken A.M. Epoxide compounds and epoxide resins (German transl.). Leningrad, 1962, 963 p. (In Russian).
8. Balci M. Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopy. METU PRESS. ANKARA. 2000. 458 p.

**SYNTHESIS OF MORPHOLINO-2-HYDROXYPROPYL-3-ORGANYLSULPHIDES AND THEIR RESEARCH AS PROTECTIVE ADDITIVES TO LUBRICATING OILS**

V.M. Farzaliyev, Sh.R. Aliyev, R.M. Babai, R.F. Mammadova, V.M. Kyazimov,  
G.M. Guliyeva

Acad. A. Kuliyeu Institute of Additives Chemistry  
National Academy of Sciences of Azerbaijan  
2062, Beyukshor road, AZ 1029 Baku; e-mail :Shah.Karaca@mail.ru

The reaction of 3-mercapto-2-hydroxypropylmorpholine with organic halides in the presence of sodium hydroxide made it possible to synthesize previously unspecified sulphides. The composition and the structure of synthesized sulphides are identified by means of elemental analysis and NMR-spectroscopy. Sulphides are readily soluble in oils and shelf stable.

Synthesized compounds were studied as protective additives to oil M-12 by GOST 9.054-75 in terms of increased values of relative humidity, air temperature without condensation; with periodic or permanent condensation of moisture (in chamber Г-4); in terms of permanent sinkage into electrolyte; under the effect of 0.1% hydrobromic acid solution. High effectiveness of the compounds in question was established and mutual dependence of the effectiveness of synthesized compounds upon their composition and structure identified.

**Keywords:** hydrogen sulphide, organic halides, corrosion, inhibitor, lubricating oils, protective additives

**MORFOLİNO-2-HİDROKSİPROPİL-3-SULFİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ SÜRÜTKÜ YAĞLARINDA MÜHAFİZƏEDİCİ AŞQAR KİMİ TƏDQIQI**

V.M. Fərzəliyev, Ş.R. Əliyev, R.M. Babai, R.F. Məmmədova, V.M. Kazımov,  
G.M. Quliyeva

AMEA akad. A. Quliyev adına Aşqarlar İnstitutu  
AZ 1029 Bakı, Böyükşor şossesi, kv. 2062; e-mail :Shah.Karaca@mail.ru

3-Merkapto-2-hidroksipropilmorfolinin natrium hidroksid iştirakında orqanilhalogenidlərlə reaksiyasından yeni sulfidlər sintez edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu və tərkibi NMR spektroskopiyaya üsulu və element analizi ilə təsdiq edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələr yağda yaxşı həll olur və saxlanma zamanı stabildir. Sintez edilmiş birləşmələrin M-12 yağında mühafizəedici aşqar kimi sınaqları GOCT 9.054-75-ə uyğun aparılmışdır. Aşqarların yağda mühafizəedici xassəsi sürətləndirilmiş sınaq metodları ilə qiymətləndirilmişdir :

- havanın nisbi rütubətinin və temperaturun yüksək olması, nümunələr üzərində rütubətin kondensləşməsi, eləcə də dövrü və daimi kondensləşməsi şəraitində (Г-4 kamerası) ;
- konservasiya yağına batırılmış polad lövhələrin elektrolit məhlulunda saxlanması ;
- hidrogen bromid turşusunun 0.1 %-li məhlulunun təsirində.

Aydın olmuşdur ki, bu birləşmələr yüksək mühafizəedici effektə malikdir. Nəticədə birləşmələrin quruluşu ilə effektivliyi arasındakı asılılıq öyrənilmişdir.

**Aşqar sözlər :** hidrogen sulfid, orqanilhalogenid, korroziya, inhibitor, sürükü yağları, mühafizəedici aşqarlar