

УДК 661.896

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛТИОМЕТИЛ-4-МЕТОКСИФЕНОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

К.З.Гусейнов, П.Г.Асадова

Бакинский Государственный Университет

Az 1143 Баку, ул.З.Халилова 23. E-mail: Pakiza.asadova@mail.ru

Взаимодействием 2-дибутиламинометил-4-метоксифенола с алкиловыми эфирами меркаптоуксусной кислоты синтезированы 2-алкоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенолы. Установлено, что их можно использовать в качестве противокоррозионных присадок к моторному маслу М-11 (при их концентрации 0.5% коррозия на свинце практически полностью отсутствует).

Ключевые слова: производные меркаптоуксусной кислоты, реакция Манниха, коррозия, моторное масло, присадка.

ВВЕДЕНИЕ

Среди противокоррозионных и антиокислительных присадок, используемых в смазочных маслах, большой объем приходится на долю металлоорганических соединений [1]. Способы их получения технологически сложны и нередко экологически небезопасны. Кроме того, во время эксплуатации двигателей металлсодержащие присадки образуют зольные отложения, что оказывает вредное воздействие на режим их работы и повышает износ трущихся деталей [2]. Многие из этих присадок не обладают достаточно высоким антиокислительным, противоизносным и антимикробным эффектом и по своим свойствам не могут полностью удовлетворить возрастающим требованиям современной техники.

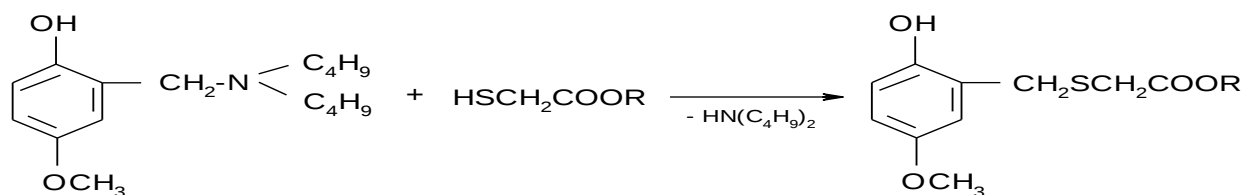
Функциональнозамещенные фенольные соединения, содержащие в структурах гетероатомы (S,N) и др. фрагменты, являются объектом систематических исследований, благодаря их ценным свойствам, позволяющим использовать их в составах масел и топлив [3, 4].

Нами с целью разработки высокоэффективных беззольных присадок к маслам были исследованы реакции 2-дибутиламинометил-4-метоксифенола с алкиловыми эфирами меркаптоуксусной кислоты. Синтезированные 2-алкоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенолы исследованы в качестве противокоррозионных присадок к маслу М-11. Результаты этих работ приводятся в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целевые 2-алкоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенолы были получены взаимодействием фенольных оснований

Манниха с алкиловыми эфирами меркаптоуксусной кислоты по нижеследующей схеме:



где R = изо - C₃H₇, н - C₄H₉

Метод обмена аминотильной группы на меркаптогруппу известен и часто используется при получении подобных соединений [5].

Варьированием температуры и продолжительности реакции были выявлены оптимальные условия процесса.

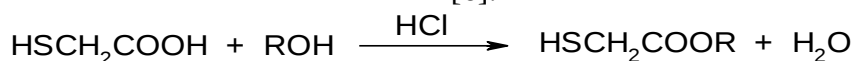
Установлено, что при проведении реакции при 70-80⁰С в течение длительного времени (18-20 час.) образуются продукты сложного состава, которые трудно разделить. В этих условиях можно фракционированием получить ~10% целевого соединения.

Обнаружено, что при увеличении температуры до 100-110⁰С в течение 10-12 часов образуются два соединения: дисульфид соответствующего эфира меркаптоуксусной кислоты и 2-алкоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенол (при их соотношении 1:1 мол).

Наиболее оптимальными условиями синтеза можно считать температуру 130-140⁰С и время 6-7 час. Выход целевых соединений в этих условиях доходит до 74%, а образование дисульфидов сводится к минимуму. Структуры полученных соединений были установлены методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах синтезированных замещенных фенолов обнаружены полосы поглощения в области 1700 и 1718 см⁻¹, свидетельствующие о наличии сложноэфирной группы. Фенольному гидроксигруппе отвечают полосы поглощения в области 3580-3600 см⁻¹. Полосы поглощения в области 2500-2600 см⁻¹, отвечающие колебаниям S-H связи, в них отсутствуют.

Эфиры меркаптоуксусной кислоты получали этерификацией последней спиртами в присутствии хлористого водорода по методике, описанной в работе [6]:



где R = изо - C₃H₇ (I), н - C₄H₉ (II)

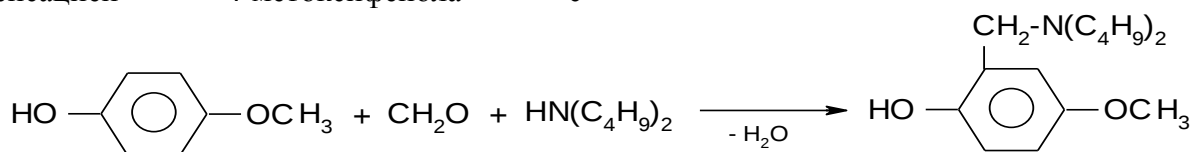
Характеристики этих эфиров:

Соед. I : T_{кип} 165-166⁰С, d₄²⁰ 1040.8 кг/м³, n_D²⁰ 1.4509.

Соед. II: T_{кип} 193-194⁰С, d₄²⁰ 1026.8 кг/м³, n_D²⁰ 1.4568.

2-Дибутиламинометил-4-метоксифенол (соед. III) получен [4]: тройной конденсацией 4-метоксифенола с

дибутиламином и формальдегидом (при их соотношении 1:1:1 моль) [5] по схеме:



T_{кип} 158-160⁰С/1.5 мм рт.ст., d₄²⁰ 9732.1 кг/м³, n_D²⁰ 1.5003.

2-Бутоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенол (соед IV). Смесь 26.5 г (0.1 моль) 2-дибутиламинометил-4-метоксифенола и 14.8 г (0.1 моль) бутилового эфира меркаптоуксусной кислоты нагревали при перемешивании при температуре 130⁰С в течение 7 час.

Сырой продукт растворяли в бензоле, обрабатывали соляной кислотой

для удаления непрореагировавшего основания Манниха, промывали водой, высушивали над сульфатом натрия. Далее отгоняли растворитель (бензол). Перегонкой под вакуумом выделяли две фракции: I фракция, как показали данные анализов, представляла собой дибутоксикарбонилметилдисульфид, II фракция – 2-бутоксикарбонилметилтиометил-4-

метоксифенол. Выход его 74%, $T_{\text{кип}}$ 175- 1.5388.
 $177^{\circ}\text{C}/0.5$ мм рт.ст., d_4^{20} 1152.0 кг/м³, n_D^{20}

Найдено %: С – 59.88; Н – 7.81; S – 10.64.

Вычислено %: С – 59.13; Н – 7.09; S – 11.27.

Аналогично (соед. IV) получен и 2-изопропоксикарбонилметилтиометил-4-метоксифенол (соед. V).

Выход 71%, $T_{\text{кип}}$ 164-166⁰C/ 0.5 мм рт.ст., d_4^{20} 1179.1 кг/м³, n_D^{20} 1.5451.

Найдено %: С – 58.63; Н – 7.40; S – 11.04.

Вычислено %: С – 57.75; Н – 6.71; S – 11.86.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные физико-химические и спектральные исследования подтвердили структуры синтезированных соединений. Наличие в них различных функциональных групп позволяет их использовать в качестве присадок к смазочным маслам.

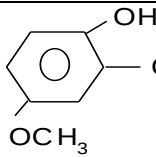
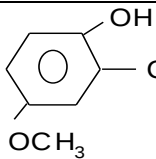
С целью выявления их защитных противокоррозионных свойств были проведены лабораторные испытания в

моторном масле М-11.

Определялись противокоррозионные свойства этих соединений на приборе ДК-2 по методу института «НАМИ» (ГОСТ 20502-75). Испытания проводились при температуре 140⁰C в присутствии 0.02% нафтената меди в течение 25ч.

Полученные данные приводятся в таблице.

Таблица. Результаты противокоррозионных испытаний синтезированных соединений

Формула соединения	Концентрация соединения в масле, %	Коррозия, г/м ²
 <chem>CCOC(=O)CCSCc1ccc(OC)c(O)c1</chem>	0.5	1.4
	1.0	1.3
 <chem>CCCCOC(=O)CCSCc1ccc(OC)c(O)c1</chem>	0.5	0.9
	1.0	1.2
Масло М-11 без присадки	-	180

Как следует из таблицы, испытанные соединения обладают высокими противокоррозионными свойствами. Введение их в концентрации 0.5% в состав масла М-11 позволяет практически полностью устранить его коррозионность. Такое поведение синтезированных соединений, очевидно, можно объяснить наличием в их структурах одновременно нескольких функциональных групп, способствующих

их высокой адсорбции на поверхности металла и тем самым обеспечивающих высокие защитные свойства.

Таким образом, на основании полученных результатов испытаний можно сделать заключение о возможности использования синтезированных производных фенолов в качестве противокоррозионных присадок к моторным маслам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, М.: Химия, 1985, 338 с.
2. Зарубежные топлива, масла и присадки. / Под ред. И.В.Рожкова и Б.В.Лосикова. М.: Химия, 1971, 328 с.
3. Xue Wei gue, Hu Xiaoli. Petrochemical Technol. And Appl. 2006, 24, №4, p.278-281. //РЖХ 2007, 07.12-19П.179.
4. Пат. 2384567 Россия, МПК C07C 213/02, C07C215/50, 2010.
5. Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н. Производные фенолов и тиолов. Баку, изд. Элм, 1981, 224с.

REFERENCES

- 1.Quliyev A.M. *Himiya i tehnologiya prisadok k maslam i toplivam* [Chemistry and technology of additives to oils and fuels]. Moscow: Himiya Publ. 1985, 338 p.
2. Foreign fuels, oils and additives. / Ed. By I. V. Rozhnov and B. V. Losikov. Moscow: Himiya Publ. 1971, 328 p.
3. Xue Wei gue, Hu Xiaoli. *Petrochem. Technol. And Appl.* 2006, 24, №4, p.278-281. //RJHimiya, 2007, 07.12-19П.179. (In Russian).
4. Patent 2384567 Russia, МПК C07C 213/02, C07C215/50, 2010.
5. Quliyev A.M., Mamedov F.N. *Proizvodniye fenolov i tiolov* [Derivatives of phenols and thiols]. Baku: Elm Publ., 1981, 224 p. (In Azerbaijan).

SYNTHESIS OF 2-ALKOXYCARBONYLMETHYLTOMETHYL-4-METOXYPFENOLS AND THEIR RESEARCH AS ADDITIVES TO MOTOR OILS

K.Z.Huseynov, P.Q.Asadova

Baku State University

Z.Khalilov str. 23, AZ 1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: pakiza.asadova@mail.ru

2-Alkoxy carbonylmethyltiomethyl-4-metoxyphenols have been synthesized by interaction between 2-dibutylaminomethyl-4-metoxyphenol and alkyl esters of mercaptoacetic acid. It revealed that they can be used as anticorrosion additives to motor oil M-11 (corrosion on lead is practically lacking at their concentration of 0.5%).

Keywords: *derivatives of mercaptoacetic acid, Mannich reaction, antirust additive, motor oil.*

2-ALKOKSİKARBONİLMETİLTİOMETİL-4-METOKSİFENOLLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARIN MOTOR YAĞLARINA AŞQAR KİMİ TƏDQİQİ

Q.Z.Hüseynov, P.H.Əsədova

Bakı Dövlət Universiteti

Az 1143 Bakı, Z.Xəlilov küç.,23. E-mail: pakiza.asadova@mail.ru

2-Dibutilaminometil-4-metoksifenolun merkaptosirkə turşusunun alkil efirləri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində 2-alkoksikarbonilmetiltiometil-4-metoksifenollar sintez edilmişdir. Aparılmış sınaqlar göstərmişdir ki, bu maddələri M-11 motor yağının tərkibində korroziyaya qarşı aşqar kimi istifadə etmək olar.(Onlar 0.5% qatılıqda qurğuşun lövhəsini korroziyadan təmamilə qoruyur).

Aşqar sözlər: *merkaptosirkə turşusunun törəmələri, Mannix reaksiyası, korroziya, motor yağı, aşqar.*

Поступила в редакцию 12.07.2016.