

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

КСАНТОГЕНАТОМЕТИЛИРОВАННЫЕ 1.3-ДИОКСОЛАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Н.П.Мустафаев, Н.Н.Новоторжина, Г.Г.Исмаилова, Б.И.Мусаева,
М.Р.Сафарова, Г.А.Гахраманова, И.П.Исмаилов

Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Xanathogenatemethylated 1.3-Dioxolane as Additives to Lubricating Oils

N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, Q.Q.Ismailova, B.I.Musayeva,
M.R.Safarova, Q.A.Qahramanova, I.P.Ismailov

Institute of Chemistry of Additives named after acad.A.M.Guliyev, Baku, Azerbaijan

Abstract

By xanthogenate methylation of dioxolanes was obtained 2.2-dialkyl-4-butoxy (ethoxy) thiocarbonylthiomethyl-1.3-dioxolane in the presence of p-toluenesulfonic acid catalyst ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). A study of the synthesized compounds as additives to industrial oils has been carried out, their high anti-seize efficiency and the possibility of being used as acceptable components in the manufacture of industrial oil INSP-40, used for lubricating light and medium-loaded horizontal guides and gear oil ITD-32 for lubricating gears and other elements of industrial equipment.

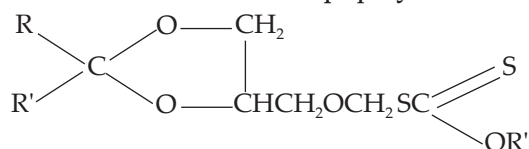
Keywords:

Xanthogenomethylation;
Glycerin;
Acetal;
Additives.

1.3-ДВ научной литературе различные производные циклических ацеталей или так называемых 1.3-диоксоланов широко предлагаются для использования в фармацевтике, в качестве растворителей [1], добавок к напиткам и продуктам питания [2], применяются они также в современной топливной промышленности в качестве компонентов, улучшающих свойства моторных топлив [3-5]. В связи с возникновением большого избытка глицерина на мировом рынке [6], образующегося в качестве побочного продукта (10% по массе) в производстве биодизельного топлива переэтерификацией растительных масел метанолом, использование его к качестве исходного реагента для получения диоксоланов с последующим применением для синтеза их серосодержащих производных и исследование полученных соединений в качестве присадок к минеральным маслам представляло большой интерес.

*E-mail: aki05@mail.ru

В настоящей работе с целью выявления новых высокоэффективных присадок к смазочным маслам на основе 1.3-диоксоланов и оксиметилловых эфиров ксантогеновых кислот синтезированы и исследованы в качестве присадок 2.2-диалкил-4-бутоксид (этоксид) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы общей формулы:



где,

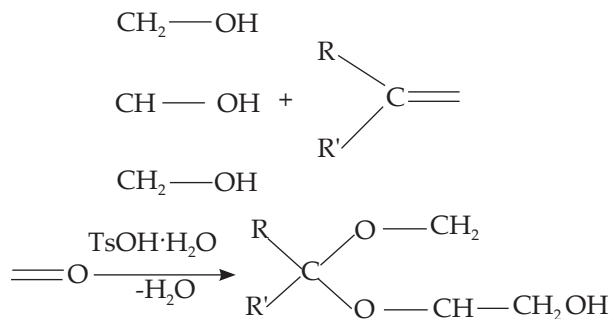
$\text{R} - \text{CH}_3$; $\text{R}' - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'' - \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Экспериментальная часть

Описаны методы получения исходных 2.2-диалкил-4-гидроксиметил-1.3-диоксоланов на основе этиленгликоля, глицерина, окиси олефинов и карбонильных соединений с применением различных катализаторов, растворителей, определенной продолжительностью реакции и температуры [7-9]. Нами эти соединения были получены самым приемлемым

способом на основе сравнительно легкодоступного и дешевого сырья – глицерина.

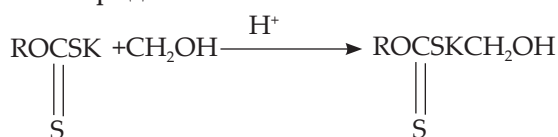
Ввиду того, что в присутствии воды реакция обратима, применялись ловушка Дина-Старка и безводный сульфат натрия для выведения воды из реакционной массы.



где R – CH₃; R' – CH₃, C₂H₅

Эксперименты по синтезу исходных 1,3-диоксоланов производили на реакционной установке, включающей в себя стеклянную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и водоотделителем. Реакцию проводили в течение 4 часов при температуре 45 °С, и активном перемешивании, в качестве катализатора была использована п-толуол сульфокислота (TsOH·H₂O), а также Na₂SO₄ для связывания воды, нейтрализация реакционной массы, после завершения реакции производилась ацетатом натрия (CH₃COONa).

В качестве второго исходного компонента были синтезированы оксиметиловые эфиры этил- и бутилксантогеновых кислот, по ранее разработанной нами методике [10], взаимодействием бутил- и этилксантогенатов калия с формалином, в кислой среде.



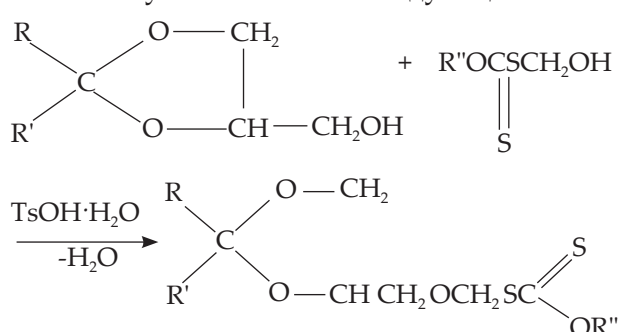
где, R – C₂H₅, C₄H₉

Оксиметилирование ксантогенатов, проводили на установке, состоящей из стеклянной колбы, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, для подачи соляной кислоты при температуре –2 °С; –5 °С в течение 4 часов, полученный оксиметиловый эфир ксантогеновой кислоты дважды промывался охлажденной водой и сушился под вакуумом.

Нами рекомендуется использование оксиметиловых эфиров свобод-

ных от влаги, свежеполученных и высушенных под вакуумом, так как изучение ИК-спектров оксиметиловых эфиров показало, что при хранении, в их составе увеличивается количество свободного формальдегида, что может повлиять на течение реакции.

Ксантогенатометилированные диоксоланы получены по нижеследующей схеме:



где, R – CH₃; R' – CH₃, C₂H₅; R'' – C₂H₅, C₄H₉

2.2-Диметил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксолан

К 29.5 г (0.164 мол) оксиметилового эфира бутилксантогеновой кислоты, подавали 21.7 г (0.164 мол) 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана, 0.5 г толуолсульфокислоты (TsOH) и 5 г Na₂SO₄ (безводного). В течение 10 минут перемешивали при комнатной температуре (18 °С) и 5 часов при 35 °С. К полученному продукту добавляли 50 мл бензола и промывали водой. Отгоняли бензол, продукт сушили под вакуумом. Аналогично получены другие представители этого ряда соединений.

2,2-диалкил-4-алкокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланы разделялись и очищались жидкостной колоночной хроматографией. Элементный состав синтезированных соединений представлен ниже:

C₁₀S₂O₄H₁₈: Найдено, %: С – 44.96; Н – 7.87; S – 23.85

Вычислено, %: С – 45.09; Н – 8.02; S – 24.08

C₁₂S₂O₄H₂₂: Найдено, %: С – 48.76; Н – 7.47; S – 21.60

Вычислено, %: С – 48.96; Н – 7.53; S – 21.78

C₁₃S₂O₄H₂₄: Найдено, %: С – 50.41; Н – 7.59; S – 20.49

Вычислено, %: С – 50.63; Н – 7.84; S – 20.79

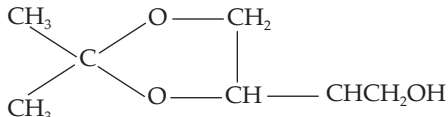
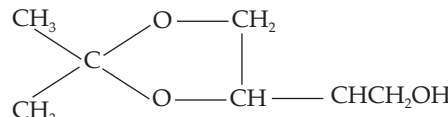
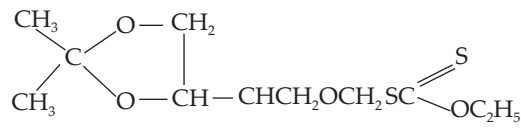
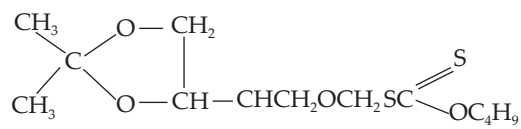
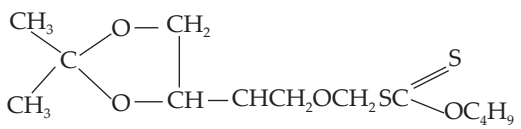
Другие физико-химические свойства соединений даны в таблице 1.

Синтезированные 2,2-диалкил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланы были исследованы в качестве противозадирных присадок.

Исследования проводились на четырехшариковой машине трения (ЧМТ-1). Противозадирные свойства оценивались по ГОСТ 9490-75 по индексу задира (ИЗ), по нагрузке сварки шаров (P_с), и по нагрузке

Таблица 1

Физико-химические показатели синтезированных соединений

Формулы соединений	$T_{\text{кип}},$ °C/мм	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					Найд.	Выч.
	83/3	68	1.4338	1.0673	32.30	32.52
	95/3	70	1.4370	1.0499	36.50	37.14
	–	80	1.5643	1.2288	40.25	40.47
	–	82	1.5441	1.1458	49.60	49.77
	–	71	1.4968	1.1381	68.50	69.33
	–	70	1.4686	1.0408	78.72	78.57
	–	66	1.4652	1.0302	82.80	83.19

перехода к заеданию (P_k), противоизносные свойства масел исследовались также на ЧМТ-1 при постоянных осевых нагрузках 137Н, скорости вращения верхнего шара 1420 об/мин. Длительность испытания 1 час.

Коррозионность масел с присадками изучали по двум разным методикам в присутствии медных пластин: по ГОСТ 2917-76 и в аппарате ДК-НАМИ (ГОСТ 11063-77). При определении коррозионности масел по ГОСТ 2917-76 критерием является внешнее состояние поверхностей медных пластин, не допускается появление зеленой, фиолетовой и серой побелости пластинки, оценка в баллах.

Критерием коррозионности на аппарате ДК-НАМИ является величина потери веса медной пластинки.

Результаты и их обсуждение

На основе глицерина и кетонов, различного состава, получен ряд 1,3-диоксоланов, с последующим взаимодействием их с оксиметиловыми эфирами ксантогеновых кислот, приводящем к получению серосодержащих 1,3-диоксоланов, с последующим исследованием их в промышленных маслах в качестве присадок. Результаты исследований смазывающих свойств синтезированных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Смазывающие свойства синтезированных ксантогенатометилированных 1,3-диоксоланов

№	Испытуемые образцы	Концентрация соединений в масле, %	Концентрация ДФ-ПІ %	Смазывающие свойства по ГОСТ 9490-75				Коррозия по ГОСТ 2917-76, 3 часа, при 100 °С, медная пластинка, балл	Коррозия по ГОСТ 11063-77, на аппарате ДК-НАМИ, при 140 °С, в течение 20 часов, г/м²
				Индекс задирания, I _з , Н	Критическая нагрузка, Р _{кр} , Н	Нагрузка сваривания, Р _{св} , Н	Диаметр износа, D _и , мм		
1.	И-40А И-40А + 	-	-	303	588	980	0.84	2 а	183
2.		1	-	343	686	980	0.68	2 а	57
3	—»——»——»——»——»——	3	-	363	735	2450	0.72	2 а	12
4.	—»——»——»——»——»——	5	-	430	833	3096	0.75	2 а	
5.	И-40А + 	1	-	391	617	980	0.70	2 а	68
6.	—»——»——»——»——»——	3	-	363	735	2852	0.72	2 а	26
7.	—»——»——»——»——»——	5	-	426	784	3096	0.75	2 а	9
8.	И-40А + 	1	-	346	686	1098	0.72	2 а	60
9.	—»——»——»——»——»——	3	-	363	784	2852	0.72	2 а	13
10.	И-40А + 	5	1.5	454	980	2450	0.45	2 а	10
11.	ИНСП-40*	-	-	304	740	1960		выдерживает	-
12.	ИТД-32**	-	-	392	686***	2450***	0.45	выдерживает	-

** Характеристики масел ИНсп-40 для направляющих скольжения. ** Характеристики редукторных масел ИТД. *** сделано в ИХП*

Как следует из результатов таблицы 2, увеличение длины радикала в алкокси группе у α -углеродного атома относительно тиольной серы несколько снижает противозадирные свойства соединений, это по видимому объясняется более компактной адсорбцией соединений с относительно короткими радикалами. В то же время на противозадирные свойства масел с предлагаемыми присадками влияет их концентрация: противозадирная эффективность усиливается с увеличением концентрации, чем больше концентрация соединения в масле, тем более прочный, защитный слой образуется на поверхности металла.

Изучение противоизносной эффективности показало, что 2.2-диалкил-4-алкокситиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы не обладают удовлетворительными противоизносными свойствами. Одним из верных способов улучшения противоизносных свойств масел с присадками, является использование последних в сочетании с противоизносными присадками.

К нашедшим широкое применение противоизносным присадкам относится присадка ДФ-11, обладающая одновременно антикоррозионными и антиокислительными свойствами. Совместное применение присадки ДФ-11 с 2.2-диметил-

4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланом показало, что они довольно удачно сочетаются: диаметр пятна износа (Ди) снижается до 45 мм, что находится в пределах допустимых норм.

На основании положительных результатов исследований можно судить о перспективности использования синтезированных соединений в качестве присадок к индустриальным маслам, что так же подтверждается, сравнительными испытаниями с товарными маслами ИНСП-40 и редуторным маслом ИТД-32, результаты трибологических свойств которых представлены в таблице, так предлагаемая нами композиция:

И-40А + 5% 2.2-диметил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1.3-диоксолан + 1.5% ДФ-11 по основным показателям качества несколько превосходит указанные товарные масла. Следовательно, ксантогенатометилированные 1.3-диоксоланы могут быть использованы как качественные компоненты масел ИНСП-40 (ТУ 0253-007-00151911-93) и ИТД-32 (ГОСТ 174794-87).

Изучение коррозионности синтезированных соединений по ГОСТ 2917-76 показало, что эти соединения коррозионно не агрессивны, так как коррозия находится в пределах допустимых норм 2а.

Выводы

Таким образом, получены новые 2.2-диалкил-4-бутокси (этокси) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы, на основе легкодоступного и дешевого сырья- глицерина.

Исследованием смазывающей эффективности соединений было установлено, что противозадирные свойства зависят от длины радикалов, связанных с основным фрагментом молекулы и концентраций соединений в масле. Противоизносные свойства соединений можно улучшить, сочетанием их с многофункциональной присадкой ДФ-11. На основании сравнительных исследований с товарными маслами ИНСП-40 и ИТД-32 2.2-диалкил-4-бутокси (этокси) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы могут быть успешно использованы для изготовления индустриальных масел этих марок.

Литература

1. R.T.Dickenstaff, S.M.Brandstadter, E.Foster, S.Reddy, R.Witt. Potential radioprotective agents. 3. Ketals, monothioketals, and dithioketals //Eng. Chem. Res. -1993. -V. 32. -№ 11. -P. 2455-2456.
2. S.V.Ley, H.W.M.Priepke. Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von Streptococci der Gruppe B unter Verwendung Cyclohex-an-1.2-diacetal (CDA)-geschützter Rhamnoside //Angew. Chem. -1994. -Issue 21. -V.106. -P. 2412-2414.
3. E.Garcia, M.Laca, E.Perez, A.Garrido, I.Peinado. New Class of Acetal Derived from Glyc-erin as a Biodiesel Fuel Component //Energy&Fuels. -2008. -V. 22. -№ 6. -P. 4274-4280.
4. Пат. РФ №2365617. Октаноповышающая добавка к бензину /С.Д.Варфоломеев, Г.А.Никифоров, В.Б.Вольева, Г.Г.Макаров, Л.И.Трусов. 2009.
5. А.Л.Максимов, А.И.Нехаев, Д.С.Шляхтицев, С.Д.Варфоломеев, В.Б.Вольева, Г.А.Никифоров. Синтез компонентов моторных топлив на основе возобновляемого сырья: тенденции и перспективы // Нефтехимия. -2010. -Т. 50. -№ 5. -С. 339-345.
6. Д.Н.Рамазанов, А.Джумбе, А.И.Нехаев, В.О.Самойлов, А.Л.Максимов, Е.В.Егорова. Взаимодействие глицерина с ацетоном в присутствии этиленгликоля // Нефтехимия. -2015. -Т. 55. -№ 2. -С. 148.
7. М.В.Рубцов, А.Г.Байчиков. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Изд. «Медицина». 1971, С. 11.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1968, С. 356.
9. Справочник химика. Химия и технология. С.40
10. А.с. №671241. Способ получения замещенных оксиметилловых эфиров ксантогеновых кислот /Н.П.Мустафаев, М.Р.Сафарова. Новоторжина. 1979 (СССР).

References

1. R.T.Dickenstaff, S.M.Brandstadter, E.Foster, S.Reddy, R.Witt. Potential radioprotective agents. 3. Ketals, monothioketals, and dithioketals //Eng. Chem. Res. -1993. -V. 32. -№ 11. -P. 2455-2456.
2. S.V.Ley, H.W.M.Priepke. Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von Streptococci der Gruppe B unter Verwendung Cyclohex-an-1.2-diacetal (CDA)-geschützter Rhamnoside //Angew. Chem. -1994. -Issue 21. -V.106. -P. 2412-2414.
3. E.Garcia, M.Laca, E.Perez, A.Garrido, I.Peinado. New Class of Acetal Derived from Glyc-erin as a Biodiesel Fuel Component //Energy&Fuels. -2008. -V. 22. -№ 6. -P. 4274-4280.
4. Pat. RF №2365617. Oktanopovyshayuschaya dobavka k benzinu /S.D.Varfolomeev, G.A.Nikiforov, V.B.Vol'eva, G.G.Makarov, L.I.Trusov. 2009.
5. A.L.Maksimov, A.I.Nehaev, D.S.Shlyahitcey, S.D.Varfolomeev, V.B.Vol'eva, G.A.Nikiforov. Sintez komponentov motornyh topliv na osnove vozobnovlyаемого syr'ya: tendencii i perspektivy // Neftehimiya. -2010. -T. 50. -№ 5. -S. 339-345.
6. D.N.Ramazanov, A.Dzhumbe, A.I.Nehaev, V.O.Samojlov, A.L.Maksimov, E.V.Egorova. Vzaimodejstvie glicerina s acetonom v prisutstvii `etilenglikolya // Neftehimiya. -2015. -T. 55. -№ 2. -S. 148.
7. M.V.Rubcov, A.G.Bajchikov. Sinteticheskie himiko-farmaceuticheskie preparaty. M.: Izd. «Medicina». 1971, S. 11.
8. Vejgand-Hil'getag. Metody `eksperimenta v organicheskoy himii. M.: Himiya. 1968, S. 356.
9. Spravochnik himika. Himiya i tehnologiya. S.40
10. A.s. №671241. Sposob polucheniya zameschennyh oksimetilovyh `efirov ksantogenovyh kislot /N.P.Mustafaev, M.R.Safarova. Novotorzhina. 1979 (SSSR).

Ксантогенатометилированные 1.3-диоксоланы в качестве присадок к смазочным маслам

*Н.П.Мустафеев, Н.Н.Новоторжина, Г.Г.Исмаилова, Б.И.Мусаева,
М.Р.Сафарова, Г.А.Гахраманова, И.П.Исмаилов*
Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Впервые в присутствии катализатора *p*-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) получены 2.2-диалкил-4-бутокси (этоксид) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы ксантогенатометилированием диоксолов. Проведено исследование синтезированных соединений в качестве присадок к промышленным маслам, выявлена их высокая противозадирная эффективность и возможность использования в качестве приемлемых компонентов при изготовлении промышленного масла ИНСП-40, применяемого для смазывания легко- и средненагруженных горизонтальных направляющих и редукторного масла ИТД-32 для смазывания зубчатых передач и других элементов промышленного оборудования.

Ключевые слова: ксантогенатометилирование; глицерин; ацеталь; присадки.

Ksantogenatmetilləşmiş 1.3-dioksalanlar əsaslı sürtük yağları aşqarları

*N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, H.H.İsmaylova, B.İ.Musayev,
M.R.Safarova, Q.A.Qəhrəmanova, İ.P.İsmaylov*
Akad. A.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu AMEA,
Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Dioksalanların ksantogenatmetilləşdirilməsi ilə ilk dəfə olaraq *p*-toluolsulfoturşu katalizatoru ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) iştirakında 2.2-dialkil-4-butoksi (etoksi) tiyokarboniltiometil-1.3-dioksolan alınmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin sənaye yağları üçün aşqarlar kimi tədqiq olunmuş, onların parçalanma əleyhinə yüksək effektivliyi və INSP-40 sənaye yağı istehsalında, ITD-32 reduktor yağı istehsalında münasib komponentlər kimi istifadə olma imkanı verilmişdir.

Açar sözlər: ksantogenatmetilləşmə; qliserin; asetal; aşqarlar.