

УДК 547.563:547.789:665.765

# ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ $\Delta^2$ -ИМИДАЗОЛИНА И ТИАЗОЛИДИН-4-ОНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА, НА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

© 2000 г. В.И. Келарев, М.А. Силин, В. Абу-Аммар, И.А. Голубева

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва

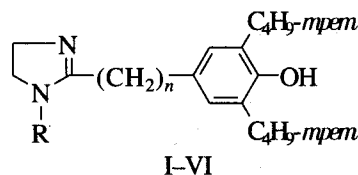
Поступила в редакцию 29.09.98 г.

Конденсацией азометинов – производных 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида – с тиогликолевой кислотой синтезирован ряд 3-замещенных 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)тиазолидин-4-онов, строение которых подтверждено методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Показана возможность использования синтезированных соединений, а также  $\Delta^2$ -имидазолинов с фрагментами экранированного фенола в качестве эффективных присадок, повышающих термоокислительную стабильность синтетических масел.

Известно [1, 2], что производные различных пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений могут использоваться в качестве присадок, повышающих термоокислительную стабильность синтетических смазочных масел. Эффективные антиоксиданты для синтетических смазочных масел сложноэфирного типа найдены в ряду производных имидазола, бензотриазола, пирозолидинона, 1,3,4-тиадиазола, пиридина, пиперазина, сим-триазина и др. В настоящей работе приводятся результаты исследований по ингибированному окислению эфиров пентаэритрита в присутствии моно- и дизамещенных  $\Delta^2$ -имидазолинов и 2,3-дизамещенных тиазолидин-4-онов, содержащих фрагменты пространственно-затрудненного фенола. В литературе до настоящего времени отсутствуют сведения о применении производных  $\Delta^2$ -имидазолина и тиазолидин-4-она в качестве антиокислительных добавок к смазочным маслам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

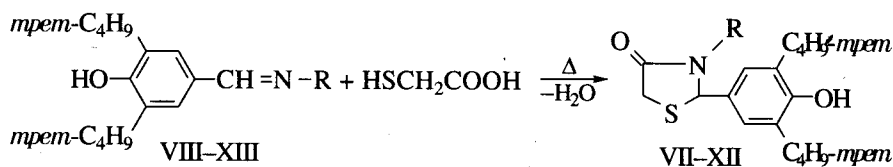
В данной работе с целью поиска эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции сложных эфиров пентаэритрита были исследованы 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)- (I;  $n = 0$ ), 1-R-2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)- (II, III;  $n = 1$ ) и 1-R-2-[ $\beta$ -(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этил]- $\Delta^2$ -имидазолины (IV–VI;  $n = 2$ ), а также 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-R-тиазолидин-4-оны (VII–XII).



где R = H,  $n = 0$  (I); R = H,  $n = 1$  (II); R = PhCH<sub>2</sub>,  $n = 1$  (III); R = H,  $n = 2$  (IV); R = *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  $n = 2$  (V); R = *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,  $n = 2$  (VI)

$\Delta^2$ -Имидазолины I–VI синтезированы ранее [3–5] конденсацией функциональных производных (сложных эфиров, гидрохлоридов иминоэфиров) соответствующих кислот ряда пространственно-затрудненного фенола с этилендиамином или N-монозамещенными этилендиаминами.

Известно [6, 7], что один из основных методов синтеза производных тиазолидин-4-она основан на взаимодействии азометинов с тиогликолевой кислотой. В данной работе в качестве исходных соединений для получения тиазолидин-4-онов были использованы N-замещенные 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилиденамины (XIII–XVIII). В результате конденсации азометинов XIII–XVIII с тиогликолевой кислотой образуются 2,3-дизамещенные тиазолидин-4-оны (VII–XII), лучшие выходы которых (см. табл. 1) достигаются при кипячении реагентов в бензоле или диоксане в течение 8–10 ч при молярном соотношении азометин:тиогликолевая кислота, равном 1 : 2–1 : 2.5.



где R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (VII, XIII); PhCH<sub>2</sub> (VIII, XIV); 4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IX, XV); пиридил-2 (X, XVI); 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4 (XI, XVII); тиазолил-2 (XII, XVIII)

Состав синтезированных производных тиазолидин-4-она VII-XII был установлен на основании данных элементного анализа, а их строение подтверждено методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются полосы поглощения переменной интенсивности, относящиеся к колебаниям тиазолидинового цикла и отдельных фрагментов данного гетероцикла [6]: 1460–1450, 1440–1425 (ножничные колебания CH<sub>2</sub>), 1290–1280, 1080–1070 (валентные колебания кольца), 1175–1160 и 1005–995 см<sup>-1</sup>. Интенсивные максимумы поглощения в области 1755–1720 см<sup>-1</sup> характерны для колебаний карбонильной группы в тиазолидинонах [6].

В спектрах всех синтезированных соединений наблюдается также поглощение, обусловленное остатком пространственно-затрудненного фенола: довольно узкая полоса при 3655–3635 см<sup>-1</sup>, характерная для экранированного фенольного гидроксильного [9]; две полосы средней интенсивности в интервале 1260–1220 см<sup>-1</sup>, связанные с колебаниями связей Ar-OH в экранированных фенолах [10], и две группы полос в области 885–870 и 835–820 см<sup>-1</sup> (внеплоскостные деформационные колебания тетразамещенного бензольного кольца).

В спектрах ПМР синтезированных тиазолидин-4-онов VII-XII сигналы протонов гидроксильных групп представлены в виде синглетов в интервале 4.84–5.21 м.д., что характерно для

пространственно-затрудненных фенолов [9]. Сигналы протонов *tert*-бутильных заместителей наблюдаются в виде уширенных синглетов в области 1.5–1.73 м.д. Протон 2-Н тиазолидинового цикла проявляется в виде синглета в области 3.38–3.84 м.д. Синглетные сигналы при 4.23–4.53 м.д. интенсивностью в две протонные единицы следует приписать протонам в положении 5 тиазолидинового цикла.

В данной работе исследовано влияние Δ<sup>2</sup>-имидазолинов I-VI и тиазолидин-4-онов VII-XII на термоокислительную стабильность синтетического смазочного масла – эфира пентаэритрита и СЖК фракции C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>. В качестве объекта сравнения была выбрана известная антиокислительная присадка фенил-α-нафтиламин (ФАН). Эффективность антиокислительного действия присадок в синтетическом масле изучали на манометрической установке и оценивали по величине индукционного периода окисления (ИПО) [11, 12]. Метод заключается в окислении кислородом 1.0 г пентаэритритового эфира с присадкой в статических условиях при 230°C в течение 6 ч.

На рис. 1 приведены результаты окисления синтетического масла на основе пентаэритритового эфира, содержащего 0.02 моль/л некоторых из исследуемых соединений. Сравнение кинетических кривых окисления позволило выявить некоторые закономерности между строением этих соединений и их антиокислительной способностью.

Из характера кинетических кривых окисления видно, что большинство исследуемых веществ обладает значительным ингибирующим действием, превосходящим известный ингибитор окисления ФАН (кривая 2), индукционный период для

Таблица 1. Физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных производных тиазолидин-4-она

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	R <sub>f</sub> (система растворителей)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				С	Н	Н		С	Н	Н
VII	77	масло*	0.84(а)	71.44	9.87	3.21	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>2</sub> S	71.60	9.78	3.34
VIII	83	112–113 (водный этанол)	0.57(а)	69.71	8.43	4.02	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> S	69.80	8.59	3.88
IX	75	169–170.5 (водный этанол)	0.63(б)	69.26	7.35	3.37	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	69.17	7.27	3.51
X	88	155–156 (водный этанол)	0.51(б)	68.88	7.17	7.44	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	68.75	7.29	7.29
XI	81	172–173 (гексан-бензол, 3 : 1)	0.74(а)	70.13	9.31	6.45	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	69.95	9.42	6.28
XII	74	136–138 (петр. эфир)	0.58(б)	61.39	6.75	7.06	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61.54	6.67	7.18

\* Соединение очищено хроматографически на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; элюент – бензол–метанол, 10 : 1.

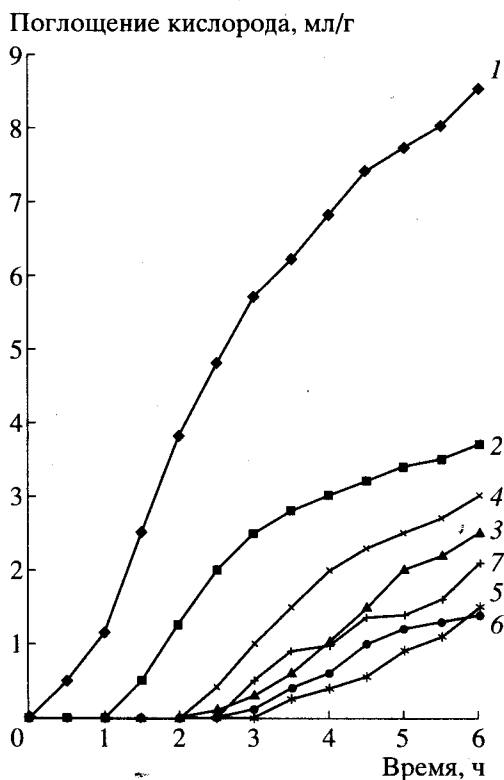


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода пентаэритритовым эфиром (ПЭЭ; 1.0 г) с введенными антиокислителями (0.02 моль/л; 230°C)

1 – ПЭЭ без ингибитора; 2 – ПЭЭ + ФАН; 3 – ПЭЭ + I; 4 – ПЭЭ + IX; 5 – ПЭЭ + X; 6 – ПЭЭ + XI; 7 – ПЭЭ + XII.

которого равен 81 мин. Как видно из рис. 1, наибольшей антиокислительной активностью судя по поглощению кислорода и величине индукционного периода, обладают 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-(пиридил-2)- (X; кривая 5; ИПО = 183 мин) и 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4)тиазолидин-4-он (XI; кривая 6; ИПО = 174 мин). Высокое ингибирующее действие в условиях окисления проявляют также 3-(тиазолил-2)тиазолидин-4-он (XII; кривая 7; ИПО = 162 мин), 3-(4-гидроксифенил)тиазолидин-4-он (IX; кривая 4; ИПО = 138 мин) и 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)- $\Delta^2$ -имидазолин (I; кривая 3; ИПО = 141 мин).

Следует отметить, что в ряду изученных  $\Delta^2$ -имидазолинов I–VI антиокислительное действие значительно уменьшается при удалении фрагмента экранированного фенола от гетероциклического кольца. Так наибольшим ингибирующим действием среди этих соединений обладает  $\Delta^2$ -имидазолин I ( $n = 0$ ; кривая 3; ИПО = 141 мин), в то время как 1-R-2-[ $\beta$ -(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этил]-( $\Delta^2$ -имидазолины (IV–VI;  $n = 2$ ; ИПО = 30–58 мин) являются относительно слабыми ингибиторами, уступающим промышлен-

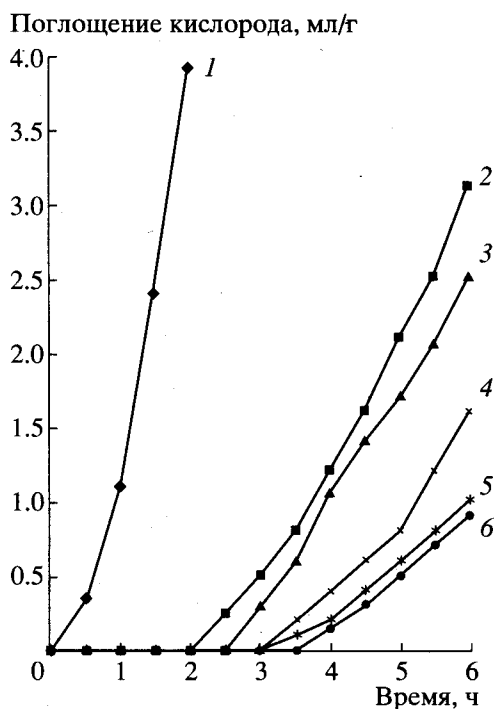


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода пентаэритритовым эфиром (ПЭЭ; 1.0 г) при различных концентрациях тиазолидин-4-она X (230°C)

1 – ПЭЭ без ингибитора; 2 – ПЭЭ + 0.005 моль/л X; 3 – ПЭЭ + 0.01 моль/л X; 4 – ПЭЭ + 0.02 моль/л X; 5 – ПЭЭ + 0.03 моль/л X; 6 – ПЭЭ + 0.005 моль/л X.

ному антиоксиданту ФАН. Обращает на себя внимание и тот факт, что незамещенные в положении 1  $\Delta^2$ -имидазолины (соединения I, II, VI) проявляют более высокое ингибирующее действие, чем соответствующие 1,2-дизамещенные  $\Delta^2$ -имидазолины (соединения III, V, VI). Например, для 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)- $\Delta^2$ -имидазолина (II,  $n = 1$ ) ИПО составляет 132 мин, тогда как для N-бензильного производного III ИПО снижается до 99 мин.

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода пентаэритритовым эфиром при различных концентрациях тиазолидин-4-она. Увеличение концентрации данного ингибитора до 0.03 и 0.005 моль/л (кривые 5 и 6) приводит к незначительному увеличению ИПО (на 15–30 мин) и снижению поглощения кислорода. При уменьшении концентрации до 0.01 и 0.005 моль/л (кривые 2 и 3) происходит заметное снижение ИПО (на 30–60 мин), однако и при таких концентрациях тиазолидин-4-он X проявляют достаточно высокую антиокислительную активность.

В данной работе антиокислительные свойства  $\Delta^2$ -имидазолинов I–VI и тиазолидин-4-онов

**Таблица 2.** Влияние производных  $\Delta^2$ -имидазолина и тиазолидин-4-она на термоокислительную стабильность пентаэритритового эфира (225°C, 25 ч; концентрация ингибиторов 0.02 моль/л)

Соединение	Кислотное число после окисления, мг КОН/г	Вязкость масла после окисления, мм <sup>2</sup> /с		Коррозия металлов, г/м <sup>2</sup>			Осадок после окисления, %
		при 100°C	при -40°C	алюминий АК-4	сталь ШХ-15	Медь М-1	
без присадки*	7.8	7.0	38200	0.0021	0.0229	-0.0110	0.15
I	2.8	6.08	21730	0.0013	0.0007	0.0071	0.18
II	3.2	5.88	22570	0.0010	0.0016	0.0024	0.16
III	3.5	6.10	23760	0.0017	0.0054	0.0009	0.20
IV	4.4	6.42	28420	0.0012	0.0042	-0.0016	0.30
V	4.8	6.72	28340	0.0011	0.0085	0.0081	0.24
VI	5.5	6.60	27960	0.0017	0.0092	0.0064	0.28
VII	2.4	5.97	20080	0.0008	отс.	0.0018	0.16
VIII	2.5	6.04	19940	отс.	отс.	0.0008	0.13
IX	1.7	5.84	19150	отс.	отс.	0.0010	0.11
X	1.4	5.73	19720	отс.	отс.	-0.0009	0.08
XI	1.2	5.67	18890	отс.	отс.	0.0008	0.05
XII	1.3	5.55	19060	отс.	отс.	0.0007	0.07
ДАТ	4.1	6.24	26780	0.0018	0.0070	0.0086	0.22
ФАН	4.9	6.39	27820	0.0017	0.0025	-0.0110	0.25

\* Масло до окисления имеет кислотное число 0.4 мг КОН/г, вязкость при 100°C 5.1 мм<sup>2</sup>/с, при -40°C 9850 мм<sup>2</sup>/с.

VII–XII оценивались также методом окисления в объеме на установке барботажного типа по ГОСТ 23797-79. Окисление проводили в присутствии алюминиевой, стальной и медной пластинок при пропускании тока сухого воздуха через образцы пентаэритритового эфира, содержащие 0.02 моль/л исследуемых ингибиторов, со скоростью 170 мл/мин при 225°C в течение 25 ч. В качестве эталонов антиокислительных присадок использовали диизооктилдифениламин (ДАТ) и фенил- $\alpha$ -нафтиламин (ФАН).

Эффективность изучаемых соединений контролировали по изменению вязкости, кислотности и образованию осадка в окисленном масле, а также по появлению коррозии на металлических пластинках. Результаты испытаний показали (табл. 2), что большинство рассматриваемых соединений улучшают термоокислительную стабильность пентаэритритового эфира в условиях каталитического окисления в большей степени, чем известные ингибиторы ДАТ и ФАН. Это выражается в улучшении таких эксплуатационных показателей синтетического масла, как кислотное число после окисления, содержание осадка в окисленном масле и изменение кинематической вязкости.

Анализ результатов испытаний термоокислительной стабильности эфира пентаэритрита данным методом позволяет расположить все изучен-

ные соединения в порядке уменьшения их антиокислительной эффективности в следующий ряд: XI > XII > X > IX > VII ~ VIII > I > II > III > ДАТ > ФАН > IV > VI > V.

Отметим, что все 2,3-дизамещенные тиазолидин-4-оны (VII–XII) по своему антиокислительному действию в синтетическом масле превосходят  $\Delta^2$ -имидазолины I–VI. Наибольшую антиокислительную активность проявляют 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-он) (XI), содержащий в молекуле наряду с фрагментом экранированного фенола фрагмент экранированного циклического вторичного амина. Высокую эффективность проявляют также тиазолидин-4-оны X и XII, содержащие в положении 3 гетероциклические группировки. Так, при введении соединений X–XII в концентрации 0.02 моль/л в пентаэритритовый эфир значение кислотного числа после окисления составляет 1.2–1.4 мг КОН/г, количество осадка 0.05–0.08%, тогда как при применении ингибиторов ДАТ и ФАН в такой же концентрации значения кислотного числа после окисления составляют 4.1–4.9 мг КОН/г, а количество осадка в масле 0.22 и 0.25%.

Достаточно высокие антиокислительные свойства проявляют также тиазолидин-4-оны VII–IX, содержащие соответственно 4-гидроксифенильный, бензильный и алкильный радикалы, а также

2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)- $\Delta^2$ -имидазолин (I,  $n = 0$ ). Активность производных  $\Delta^2$ -имидазолина IV–VI, в которых фрагмент экранированного фенола удален от гетероциклического кольца, значительно меньше и находится на уровне ингибиторов ДАТ и ФАН (см. табл. 2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-замещенные тиазолидин-4-оны (VII–XII), 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)- (I) и 1-R-2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)- $\Delta^2$ -имидазолины (II, III) эффективно увеличивают стабильность синтетического масла при повышенной температуре и представляют интерес в качестве перспективных антиокислительных присадок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные N-бензил- (XIV), N-(4-гидроксифенил)- (XV) и N-(пиридил-2)-4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилиденамин (XVI) получены по методу [13]. N-Октил- (XIII), N-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4)- (XVII) и N-(тиазолил-2)-4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилиденамин (XVIII) синтезированы ранее [5].

Общая методика получения 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3-R-тиазолидин-4-онов (VII–XII). Смесь 0.01 моль азометина XIII–XVIII и 1.84 г (0.02 моль) тиогликолевой кислоты в 50 мл безводного бензола кипятили при перемешивании 10 ч и упаривали досуха при пониженном давлении. Остаток промывали 5%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 30$  мл), сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и либо кристаллизовали из подходящего растворителя (см. табл. 1), либо хроматографировали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (при получении соединения VII); элюировали смесью бензол–метанол, 10 : 1. После удаления растворителей тиазолидин-4-он VII получили в виде вязкого некристаллизующегося масла темно-желтого цвета.

ИК-спектры сняты на приборе Bruker IFS-48 в таблетках KBr или в тонком слое. Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WP-250 (рабочая частота 250 МГц) в  $\text{DMSO}-d_6$ , внутренний стандарт TMS.

Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводили с помощью ТСХ на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III степени активности по Брокману в си-

стемах растворителей бензол–метанол, 30 : 1 (а) и  $\text{CCl}_4$ –ацетон, 15 : 1 (б); проявление парами йода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1995. С. 170.
2. Келарев В.И., Кошелев В.Н., Голубева И.А., Малова О.В. Стабилизаторы и модификаторы органических материалов на основе производных симтриазины. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. 64 с.
3. Кошелев В.Н., Келарев В.И., Лукин А.Ф. Синтез 1,2-дизамещенных имидазолинов на основе производных 3-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропановой кислоты // Журн. Всесоюз. химич. общ-ва им. Д.М. Менделеева. 1984. Т. 29. № 4. С. 110.
4. Келарев В.И., Кошелев В.Н., Караханов Р.А. и др. Синтез моно- и дизамещенных  $\Delta^2$ -имидазолинов, содержащих фрагменты пространственно-затрудненного фенола // Химия гетероциклич. соединений. 1995. № 4. С. 514.
5. Кошелев В.Н. Синтез и свойства пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений с двумя и тремя гетероатомами. Дис. д-ра хим. наук. М.: ГАНГ, 1996.
6. Гетероциклические соединения / Под ред. Р.Эльдерфильда. М.: ИЛ, 1961. Т. 5. 548 с.
7. Минкин В.И., Жданов Ю.А., Медянцева Е.А. Азометины. Ростов-на-Дону: изд-во Рост. гос. ин-та, 1967. 232 с.
8. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А.Р. Катрицкого. М.-Л.: Химия, 1966. 685 с.
9. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 351 с.
10. Плиев Т.П. Идентификация фенольных структур по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 113.
11. Зейналова Г.А., Бахиш-заде А.А., Кязим-заде А.К. Ингибирование окисления синтетических масел при высокой температуре // Химия и технология топлив и масел. 1977. № 1. С. 33.
12. Зейналова Г.А., Кязимова И.С., Нагиева Э.А. Антиокислительные свойства производных N-фенилкарбамилмалеуровой кислоты // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 457.
13. Брук Ю.А., Рачинский Ф.Ю., Золотова Л.В., Бородулина М.З. Экранированные фенолы. VI. Азометины – производные 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегида // Ж. общей химии. 1972. Т. 42. Вып. 7. С. 1603.