

UOT 547.71:233.2: 665.765

N-(ARİLAMİNOMETİL)-FTALİMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN PENTAERİTRİT EFİRİNDƏ OKSİDLƏŞMƏ İNHİBİTORU KİMİ TƏDQIQI

Ə.Ə. Qədirov, AMEA-nın akademiki V.M. Fərzəliyev, Ə.K. Kazımzadə, E.Ə. Nağıyeva

Yeni N-(Arilaminometil)-ftalimidləri sintez edilmiş və onların sintetik yağların istismar xassələrinə antioksidləşdirici təsiri öyrənilmişdir. Sintez olunan birləşmələrin quruluşları İQ- spektroskopiyaya metodu ilə təsdiq edilmişdir. N-(Arilaminometil)-ftalimidlər aşqar kimi sintetik yağ olan pentaeritritin mürəkkəb efirində (PEE) yoxlanılmışdır. İlk laboratoriya sınaqları göstərmişdir ki, inhibitorlar 225⁰C –də sürtkü yağının oksidləşməsinə əhəmiyyətli ləngidərək məlum sənaye inhibitoru fenil-α-naftilamindən daha effektivdirlər.

Açar sözlər: N-əvzli ftalimimidlər, pentaeritrit efiri, aşqar, korroziya, özlülük

Hazırda sürtkü yağlarının keyfiyyətinin yaxşılaşması əsasən effektiv aşqarların (qatqıların) istifadəsi ilə əldə edilir. Aşqarsız yağlar hazırda xüsusi məqsədlər üçün, həm də az miqdarda istifadə olunur [1].

Aşqarlar həm universal, yəni bir çox sürtkü yağlarında, həm də müəyyən bir məhsula xas olmaqla istifadə oluna bilər.

İstər mineral, istərsə də sintetik sürtkü yağların istismar xüsusiyyətlərinin pisləşməsinin əsas səbəbi oksidləşmədir; buna görə də yüksək temperaturlarda termooksidləşdirici sabitlik sürtkü yağlarının ən vacib keyfiyyətlərindəndir. Yüksək temperaturlarda yağlar oksigenlə təmasda olduğunda sistemdə ən çox oksidləşməyə həssas olan əlvan metal hissələri katalizator rolunu oynayır.

Oksidləşməyə qarşı aşqarlar (inhibitorlar) sürtkü yağlarının molekulyar oksigenlə oksidləşməsinin sürətini əhəmiyyətli dərəcədə azaldaraq yağın istismar göstəricilərini pisləşmədən qorumaqla onların oksidləşmə prosesini ləngidir, neqativ təsirləri minimuma endirir və xidmət müddətini uzadır [2].

Təqdim olunan işin məqsədi, sərt temperatur şəraitində işləyən qaz-turbinli aviasiya mühərriklərində tətbiq edilən sintetik yağların oksidləşməsinin qarşısını ala bilən, onun termostabilitiyini artıran yeni maddələr (aşqarlar) sintez edərək aşqar kimi effektivliyini tədqiq etməkdir.

Bu cəhətdən, tərəfimizdən N-(Arilaminometil)-ftalimidlər sintez edilərək aşqar kimi xassələri yoxlanılmışdır.

Ədəbiyyatda molekulunda heterotsiklik ftalimid fraqmenti olan birləşmələrin praktiki tədqiqatda dərman preparatları və fungisidlər kimi tətbiqinə dair məlumatlar olsa da, aşqar kimi tətbiqinə az rast gəlinir.

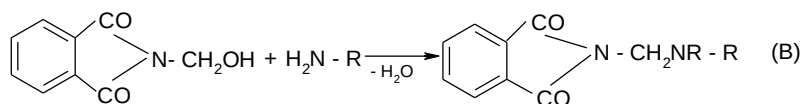
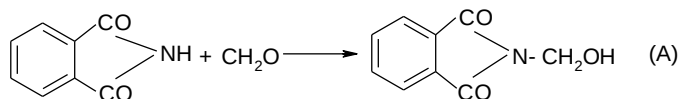
Reaksiyada əsas ilkin komponent kimi götürülən ftalimid (o-ftal turşusunun imidi, izoindol-1,3-dion) 238⁰C-də əriyən rəngsiz kristal maddədir. Molekulunda N - H qrupu çox güclü polyarlaşdığından qeyri-adi xassələr göstərir. Ftalimid zəif NH-turşudur (pK_a=8,3-dür), tsikldə hidrogen atomu mütəhərrik olub asanlıqla əvəz olunduğundan, onun müxtəlif törəmələrinin alınmasına imkan verir.

Ftalimid həm xammal cəhətdən, həm də geniş sintetik potensiala malik olduğundan törəmələri bir çox ölkələrdə tədqiqatçıların diqqətini cəkməmiş, elm və texnikanın müxtəlif sahələrində geniş praktiki tətbiqini tapmışdır [3].

N- (Arilaminometil)-ftalimidlər iki mərhələdə alınmışdır. Birinci mərhələdə ftalimidlə formaldehid məhlulunun (37-40%) qarşılıqlı təsirindən N-oksümetilftalimid (A) sintez edilmişdir [4].

İkinci mərhələdə isə Mannix kondensləşməsi üzrə N-(Arilaminometil)-ftalimidlər (B), ekvivalent miqdarda N-oksümetilftalimid və müvafiq aromatik aminlərin qarışığını spirtə (və ya sulu spirtə) 0,5 -2 saat qaynatmaqla əldə edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin adlandırılması və ərimə temperaturları cədvəl 1-də verilmişdir.

Reaksiyanın kimyəvi tənlikləri aşağıdakı kimidir:



R=C₆H₅ – (I), C₆H₅CH₂ – (II), p – HO – C₆H₄ – (III), p – C₄H₉COOC₆H₄ – (IV), CH₃COOC₆H₄ – (V), C₂H₂N₃ (1-triazolil) – (VI)

Cədvəl 1

N-(Arlaminometil) – falimidlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Birləşmənin şifri	Birləşmə	Brutto formula	Çıxım, %	Ər. t-ru. °C	Hesablanmışdır, %		
					Tapılmışdır, %		
					C	H	N
I.	N-(fenilaminometil)-ftalimid	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	72	140-142	<u>71,43</u> 71,45	<u>4,76</u> 4,80	<u>11,11</u> 10,93
II.	N-(benzilamino-metil)-ftalimid	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	80	172-175	<u>72,18</u> 71,98	<u>5,26</u> 5,66	<u>10,53</u> 10,24
III.	N-(p-hidroksifenil-aminometil)-ftalimid	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	65	158-160	<u>67,16</u> 67,37	<u>4,48</u> 4,86	<u>10,45</u> 10,78
IV.	N-(p-butoksikarbonil-fenilaminometil)-ftalimid	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	83	90-91	<u>68,18</u> 67,79	<u>5,68</u> 5,87	<u>7,95</u> 8,28
V.	N-(p-metoksikarbonil-fenilaminometil)-ftalimid	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄	77	160-162	<u>65,81</u> 65,45	<u>4,52</u> 4,71	<u>9,03</u> 9,21
VI.	N-(1 ¹ ,3 ¹ ,4 ¹ -triazolil-aminometil)-ftalimid	C ₁₁ H ₉ N ₅ O ₂	68	165-167	<u>54,32</u> 54,56	<u>3,70</u> 3,88	<u>28,81</u> 28,46

Aminometilləşmə yolu ilə alınan N-(Arlaminometil) -falimidlər asan, bir çox hallarda çox təmiz və yaxşı çıxımla reaksiya mühitindən çökməklə alınirlar.

Alınan reaksiya məhsulları kristal maddələr olub, molekul quruluşları İQ-spektroskopiya metodu vasitəsilə təsdiq olunmuşdur. Üzvi həlledicilər və sintetik sürtkü yağda yaxşı həll olurlar.

N-(Arlaminometil)-ftalimidlərin İO-spektrləri ABŞ istehsalı olan "Nicolet İS 10" (intervallı 400-4000 sm⁻¹) Furiye spektrometrində çəkilməklə təsdiqlənmişdir.

N-(p-butoksikarbonilfenilaminometil)-ftalimidin(birl.IV) İQ-spektrində ν_{NH} = 3377 sm⁻¹ müşahidə edilən zolaq ikili aromatik aminlərdə və NH rabitələrin valent titrəmələrinin udulma zolağıdır. ν_{C=O} = 1777,64 və 1709 sm⁻¹ mürəkkəb efir qrupundakı C=O rabitələrinin valent titrəmələrinin udulma zolaqlarıdır.

ν_{C=O} = 1682,75 və 1599 sm⁻¹ intervallarda aşkarlanan zolaqlar tsiklik imidlərdə C=O rabitələrinin valent titrəmələrinə(rəqslərinə) aiddir. ν_{C-N} = 1285, 1262, 1324 sm⁻¹ uyğun intensiv zolaqlar isə ikili aromatik aminlərdə C – N rabitələrinin valent rəqslərinin udulma zolaqlarıdır. ν_{NH} = 3159,59 sm⁻¹ ikili aminlərin assosiativ vəziyyətdə olan NH-rabitəsinin valent titrəmə udulma zolağını əks etdirir (şəkil).

Sintez edilmiş aşqarların inhibitor kimi təsiri sintetik sürtkü yağında 23797-79 sayılı ΓOCT-a görə, mis(M-1), alüminium(AK-4) və poladdan (III-X-15) olan lövhəciklərin iştirakı ilə 225°C-də 20 saat müddətində quru hava cərəyanı keçirməklə yoxlanılmışdır.

Sintetik sürtkü yağı kimi, C₅ – C₉ yağ turşuları fraksiyası ilə pentaeritritdən alınan mürəkkəb efir – pentaeritrit efiri (ΠЭЭ) istifadə olunmuşdur.

Cədvəl 2

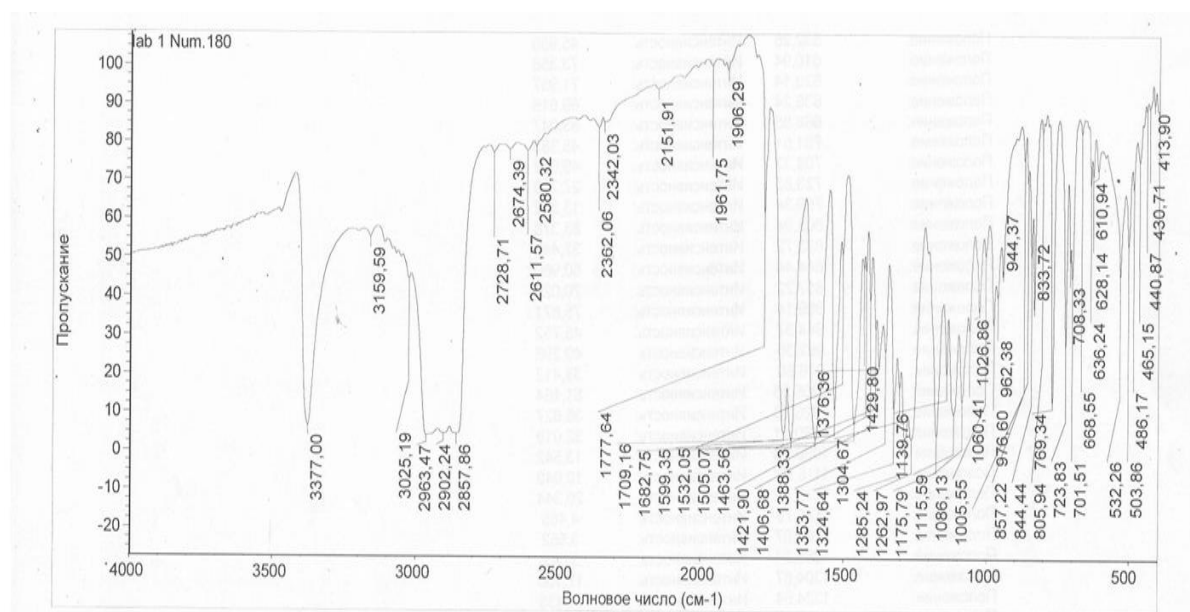
Sintez edilmiş birləşmələrin 225 °C-də 20 saat müddətində pentaeritrit efirinin (IIƏƏ) termooksidləşdirici stabilliyinə (TOC) təsiri

Birləşmə (aşqar)	Oksidləşmədən sonra			
	Türşülük məqKOH/q	Əmələ çöküntünün miqdarı, %	Özlülük, mm ² /san	
			100°C-də	- 40°C-də
IIƏƏ	7,6	0,15	7,2	38100
Fenil-α-naftilamin ((ΦAH)	4,8	0,27	6,45	28300
I	3,7	0,19	5,96	24620
II	3,6	0,16	6,23	23500
III	2,8	0,08	5,55	21980
IV	3,0	0,13	5,73	22690
V	2,4	0,11	6,10	23200
VI	3,2	0,24	6,05	24750

Qeyd: * Oksidləşmədən əvvəl yağın özlülüyü 100°C-də 5,1 mm²/san, -40°C-də 9850 mm²/san, türşülük ədədi isə 0,4 məq KOH/q olmuşdur

Aşqar kimi alınan birləşmələrin yağ sınaq nümunələri osidləşmə inhibitoru kimi mürəkkəb pentaeritrit efirində 0,5% qatılıqlarda hazırlanmaqla sınaqdan keçirilmişdir. Müqayisə üçün əmtəə aşqarı fenil-α- naftilamin götürülmüşdür. Oksidləşməyə məruz qalan sınaq nümunələrinin nəticələri cədvəl 2-də təsvir olunur.

Sınaqdan keçirilən birləşmələrin effektivliyi, oksidləşən yağda çöküntünün əmələ gəlməsi, türşülük ədədi və özlülüyün dəyişməsi, həmçinin də metal lövhəciklərin üzərində korroziyanın olmasına görə qiymətləndirilmişdir.



Şəkil. N-(p-Butoksikarbonilfenilaminometil)-ftalimidi Q-spektri

İlkin laboratoriya sınağı zamanı yağın oksidləşməsindən sonra alınan nəticələrdən görünüşü kimi (Cədvəl 2) test edilmiş aşqarlar tələb olunan keyfiyyət göstəricilərinə görə məlum inhibitor olan ФАН-dan üstünlük təşkil edirlər. Yoxlanılan aşqarların təsiri oksidləşməyə məruz qalan sintetik yağın istismar göstəricilərinin kinematik özlülüyünün və turşuluq ədədinin az dəyişməsində özünü göstərir. Xüsusilə, oksidləşmədən sonra reaktorlar təmiz və çöküntüsüz, metal lövhəciklərin üzərində isə korroziyanın əmələ gəlmədiyini müşahidə edilmişdir.

Sintez edilmiş aşqarlardan N-(p-hidroksifenilaminometil)-ftalimid (III) və N-(p-butoksikarbonilfenilaminometil)-ftalimid (IV) daha yüksək antioksidləşdirici fəallıqları ilə fərqlənilirlər. Belə ki, 0,5% çəki miqdarında pentaeritrit mürəkkəb efirində hər iki aşqar oksidləşmədən sonra turşuluq ədədi 2,8 və 3,0 mq KOH/q, çöküntünün

miqdarı 0,08 və 0,13 % olduğu halda, eyni qatılıqda ФАН-nın qiymətləri uyğun olaraq 4,8 mq KOH/q və 0,27 % təşkil edir.

Beləliklə, yoxlanılan aşqarların stabilliyini nəzərə alaraq perspektivdə yağ kompozisyonlarının hazırlanmasında istifadə etmək mümkündür.

ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312с.
2. Дорогощинская В.А., Данилов А.М., Тонконогов Б.П. Присадки к топливам и смазочным материалам. М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. - 290 с.
3. Общая органическая химия. Т.4./Пер с англ., М.: Химия, 1983, с.388-536
4. Tse-Lok Ho, Mary Fieser, Louis Fieser. N-Hydroxymethylphthalimide // Fieser and Fiesers Reagents for Organic Synthesis (2006). <https://doi.org/10.1002/9780471264194.fos05744>

AMEA-nın akad. Ə.M.Quliyev adına
Aşqarlar Kimyası İnstitutu
aki05@mail.ru

SYNTHESIS OF N- (ARYLAMINOMETHYL) - PHTHALIMIDES AND THEIR INFLUENCE ON THE OXIDATION OF PENTAERITRIT ETHER

A.A. Gadirov, V.M. Farzaliyev, A.K. Kazim-zadeh, E.A. Nagiyeva

New N- (Arylaminomethyl) -phthalimides have been synthesized and their antioxidant properties in the composition of synthetic lubricating oil have been studied. The structure of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy and elemental analysis.

N- (Arylaminomethyl) -phthalimides were investigated as additives to synthetic lubricating oils in accordance with GOST 23797-79. It has been shown that the synthesized inhibitors noticeably delay the oxidation of ester oils at 225°C and are superior in efficiency to the phenyl-α-naphthylamine inhibitor.

Keywords: N-substituted phthalimides, pentaerythritol ether, additive, corrosion, viscosity

СИНТЕЗ N- (АРИЛАМИНОМЕТИЛ) - ФТАЛИМИДОВ И ВЛИЯНИЕ ИХ НА ОКИСЛЕНИЕ ПЕНТАЭРИТРИТОВОГО ЭФИРА

A.A. Гадилов, В.М. Фарзалиев, А.К. Кязим-заде, Э.А. Нагиева

Синтезированы новые N-(ариламинометил)-фталимиды и изучены их антиокислительные свойства в составе синтетического смазочного масла. Строение полученных соединений подтверждено ИК-спектроскопией и элементным анализом.

N-(Ариламинометил)-фталимиды исследованы в качестве присадок к синтетическим смазочным маслам.

Показано, что синтезированные ингибиторы заметно задерживают при 225°C процесс окисления сложных эфирных масел и по эффективности превосходят известный ингибитор фенол-α-нафтиламин.

Ключевые слова: N-замещенные фталимиды, пентаэритритовый эфир, присадка, коррозия, вязкость