

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И НЕФТЕХИМИИ

На правах рукописи

ЛИВАНСКАЯ
Галина Николаевна

КИСЛОТЫ ЛЬЯИСА - АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ
К ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

02.00.13 - нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Киев - - 1993

10 27.50
Работа выполнена в отделе присадок к нефтепродуктам
Института биоорганической химии и нефтехимии АН Украины.

Научный руководитель

член-корр. АН Украины,
доктор химических наук
Г.А. Ковтун

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Ф.Ф. Щербина
доктор химических наук
Н.В. Павленко

Ведущая организация

Львовский политехнический
институт

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00815162 (N)

Защита диссертации состоится "11" мая 1993г. в 10
часов на заседании специализированного ученого совета Д 016.65.01
в Институте биоорганической химии и нефтехимии АН Украины
по адресу: 253094, г. Киев, ул. Мурманская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Института биоорганической химии и нефтехимии АН Украины.

Автореферат разослан "6" мая 1993г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Д.М. Федоряк

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Последние два десятилетия отмечены повышенным интересом к металлосодержащим соединениям (ML_m) в связи с их важной ролью во многих химических, нефтехимических и биохимических процессах. Особый интерес представляет изучение функций ML_m в радикально-цепном окислении органических соединений молекулярным кислородом, занимающем ряд ключевых позиций в органическом и нефтехимическом синтезе.

Первые систематические исследования, выполненные в начале 60-х годов с целью выяснения роли ML_m в процессах окисления углеводородов и минеральных смазочных масел, привели к выводу о существовании для них не только иницирующей, но и эффективной ингибирующей функций. Эти исследования положили начало активному поиску и изучению ML_m в качестве новых антиокислительных присадок к органическим соединениям, включая и нефтепродукты. Стимулировали постановку и развитие этой проблемы известные работы по металлокомплексному катализу радикальных реакций и одноэлектронному окислению свободных радикалов в растворах ML_m . Среди исследуемых классов металлосодержащих соединений представляют прикладной и фундаментальный интерес кислоты Льюиса MX_n (X - органический и неорганический ацидолиганд). Однако, к началу постановки данной работы (1989 г.) были известны единичные примеры из патентной литературы об использовании кислот Льюиса - соединений олова, сурьмы и бора - в качестве антиокислительных присадок к органическим материалам (синтетическим каучукам и волокнам). Работы, посвященные систематическим исследованиям кинетики и механизма антиокислительного действия MX_n и их реакционной

способности по отношению к свободным радикалам - носителям цепей окисления органических соединений - практически отсутствовали.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с темпланом научно-исследовательских работ ИБОНХ АН Украины на 1989 - 1992 гг. "Синтез и исследование комплексов переходных металлов в качестве присадок к нефтепродуктам" (номер госрегистрации ОI.О.90089135).

Цель работы - исследование кислот Льюиса в качестве антиокислительных присадок к органическим соединениям.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- выявить реакции кислот Льюиса со свободными радикалами, ответственные за обрыв цепей окисления органических соединений;
- исследовать кинетические закономерности и механизм ингибирующего действия кислот Льюиса;
- выявить эффективные ингибиторы окисления на основе кислот Льюиса и исследовать возможность использования их в качестве присадок к нефтепродуктам.

Научная новизна работы. Впервые проведены систематические исследования кинетических закономерностей и механизма ингибирующего действия кислот Льюиса MX_n - соединений элементов III, IV и V главных групп Периодической системы - на радикально-цепное окисление молекулярным кислородом индивидуальных органических соединений (алкилбензолов, сложных эфиров, n-парафинов) при 50-180°C. Показано, что исследуемые MX_n многократно участвуют в реакциях обрыва цепей окисления, взаимодействуя с пероксильными радикалами $ROO\cdot$. Обоснован механизм обрыва цепей, который согласуется со способностью MX_n повышать электрофильность пероксильных радикалов $ROO\cdot$ за счет их координации, облегчающей последую-

щую стадию восстановления $ROO\cdot$ с образованием кароокатионов R^+ . Измерены константы скорости k взаимодействия исследуемых кислот Льюиса с пероксильными радикалами, возникающими при окислении алкилбензолов $C_6H_5CH_2Y_1$ ($Y_1 = H, CH_3, \text{изо-}C_3H_7, n\text{-}C_4H_9, \text{трет-}C_4H_9$) и $4\text{-}Y_2\text{-}C_6H_5CH_2CH_3$ ($Y_2 = H, CH_3, CH_3O, NO_2$) при $50\text{-}80^\circ C$. Анализ величины k впервые позволил выявить основные факторы, влияющие на реакционную способность MX_n и пероксильных радикалов: природа и степень окисления центрального атома M , природа ацидолиганда X , стереохимия заместителей Y_1 и электронные свойства заместителей Y_2 в пероксильных радикалах соответственно.

Впервые показана реализация многократного обрыва цепей окисления и оценены антиокислительные свойства кислот Льюиса при стабилизации базовых нефтепродуктов на минеральной и синтетической основе (смазочных масел, дизельных топлив) при $90\text{-}180^\circ C$ в сравнении с промышленными ингибиторами окисления: 2,6 - ди-*tert*-бутил-4-метилфенолом и бис(диалкилдитиофосфатом) цинка.

Практическая значимость работы. Показано, что исследуемые кислоты Льюиса являются полифункциональными присадками к нефтепродуктам (одновременно улучшают их антиокислительные, противоизносные и противозадирные свойства). Эффективные присадки на основе хлоридов олова (II, IV) и молибдена (V) использованы в качестве полифункциональных присадок в составе опытных партий смазочных композиций.

Полученные результаты о связи реакционной способности кислот Льюиса по отношению к пероксильным радикалам с их строением представляют прикладной интерес при синтезе и направленном подборе антиокислительных присадок к органическим соединениям.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на: VII Нефтехимическом симпозиуме (г.Киев, 1990г.), Всесоюзной научно-технической конференции "Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных материалов" (г.Днепропетровск, 1990г.), Всесоюзной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций" (г.Ярославль, 1990г.), ежегодных научно-технических конференциях по биоорганической химии и нефтехимии ИБОНХ АН Украины (г.Киев, 1991, 1992г г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 90 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка цитируемых литературных источников, 14 таблиц и 17 рисунков. В приложении приведено 2 утвержденных акта, подтверждающих практическое применение полученных результатов работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении (раздел 1) обоснована актуальность темы, цель, научная новизна, практическая значимость и структура работы.

В литературном обзоре (раздел 2) кратко изложены сведения о механизме радикально-цепного окисления органических соединений молекулярным кислородом, обобщены имеющиеся результаты о кинетике и механизмах реакций комплексов металлов с пероксильными радикалами, а также приведены общие представления о кислотах Льюиса и их антиокислительных свойствах. На основе этих данных сформулирована постановка задачи работы.

В качестве объектов исследования выбраны доступные и растворимые в исследуемых субстратах кислоты Льюиса MX_n - соединения элементов III, IV и V групп Периодической системы, которые имеют:

- различную природу центрального атома М при одинаковом окружении анионами хлора: $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SbCl_5 , SnCl_4 , BiCl_3 , ZnCl_2 , MoCl_5 ;

- различную природу аниона (ацидолиганда) при одном и том же центральном атоме: SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{Sn}(\text{ClCH}_2\text{COO})_4$, L_2SnCl_2 ($\text{L}=\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$);

- различную степень окисления центрального атома М при одном и том же анионе: MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 .

В разделе 3 приведена общая характеристика исследуемых объектов и методик их очистки от примесей (в том числе от примесей воды). Описаны методы изучаемых реакций кислот Льюиса с пероксильными радикалами и оценки химотологических свойств MX_n (антиокислительных, противоионных, противозадирных) в базовых нефтепродуктах.

В основу изучения механизма ингибированного окисления органических соединений молекулярным кислородом положен метод их инициированного и автоокисления. Скорость окисления измеряли на волнометрической установке известной конструкции (поглощение кислорода с точностью 3 - 5 %) и по накоплению пероксидных соединений иодометрически. Скорость образования свободных радикалов при термическом распаде инициатора (азобисизобутиронитрил) измеряли методом акцепторов свободных радикалов (акцептор-2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил, регистрируемый методом ЭПР). Продукты ингибированного окисления идентифицировали методом ГЖХ. Противоионные и противозадирные свойства MX_n в нефтепродуктах

оценивали на 4-х шариковом трибометре по стандартной методике.

Раздел 4 посвящен изложению результатов исследования кинетики и механизма реакций кислот Льюиса с пероксильными радикалами, возникающих при окислении индивидуальных органических соединений.

Наши опыты показали, что при введении кислот Льюиса (10^{-3} - 10^{-5} моль/л) в окисляемые субстраты наблюдается уменьшение скорости их окисления (W). Исследуемые MX_n ингибируют как авто-, так и инициированное окисление различных по строению органических соединений (алкилбензолов, сложных эфиров пентаэритрита, *n*-парафинов) в широком температурном диапазоне (50 - 180 °C), конкурируя с промышленными ингибиторами окисления: 2,6-литрет.бутил-4-метилфенолом (ионолом) и бис(диалкилдитиофосфатом) цинка (ДФ-11).

Методом акцепторов свободных радикалов было установлено, что уменьшение W не связано с влиянием MX_n ($SbCl_5$, $SnCl_4$) на термический распад инициатора окисления за счет его возможного комплексобразования с MX_n . Измеренная константа скорости инициирования (k_1, c^{-1}) не зависит от природы окисляемых субстратов (этилбензол, изопропилбензол, толуол) и инертных к окислению растворителей (хлорбензол, *o*-дихлорбензол), подчиняясь уравнению Аррениуса (50 - 80 °): $lgk_1 = 16,90 - (33600 \pm 500)/4,57 T$.

На примере радикально-цепного окисления этилбензола показано, что величина W прямо пропорциональна скорости генерирования свободных радикалов W_1 (рис.1) и концентрации окисляемого субстрата в инертном к окислению растворителе - хлорбензоле (рис.2), обратно пропорциональна начальной концентрации MX_n (рис.3, участок I) и не зависит от концентрации кислорода при его парциальных давлениях $0,19 - 0,98$ МПа (рис.4), т.е. описывается общ.м эмпирическим уравнением:

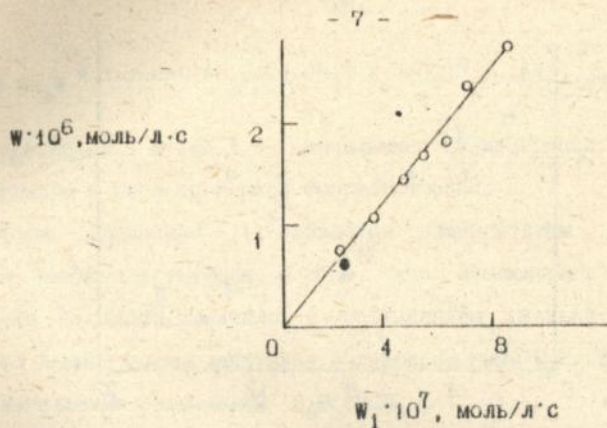


Рис.1. Зависимость скорости окисления этилбензола от скорости иницирования при 75 °С,

$[\text{SnCl}_4] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, (*-в присутствии $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л H}_2\text{O}$)

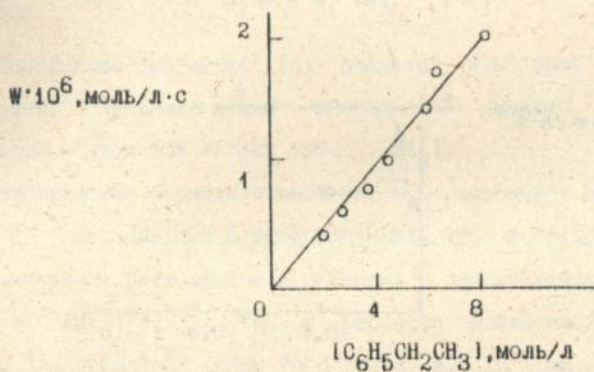


Рис.2. Зависимость скорости окисления этилбензола от его начальной концентрации (инертный растворитель - хлорбензол) при 75 °С,

$W_1 = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$,
 $[\text{SnCl}_4] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

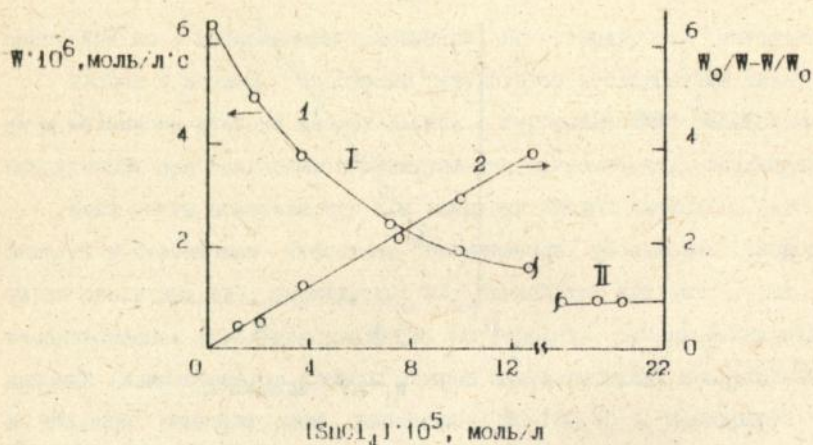


Рис.3. Зависимость скорости окисления этилбензола (1) и параметра $W_0/(W-W_0)$ (2) от начальной концентрации SnCl_4 при 75°C , $W_1 = 4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с.

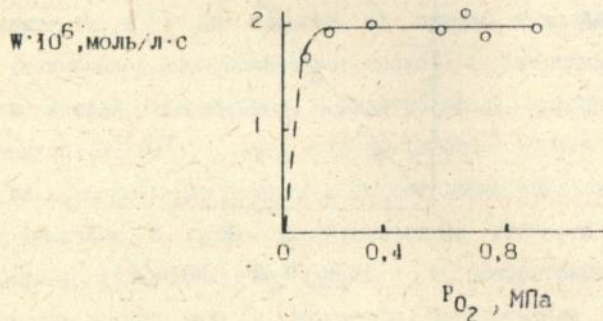


Рис.4. Зависимость скорости окисления этилбензола от парциального давления кислорода при 75°C , $W_1 = 4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $[\text{SnCl}_4] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$$W = \text{const} [C_6H_5CH_2CH_3] \cdot W_1 \cdot [O_2]^{1/2} / [MX_n] \quad (1)$$

где $[C_6H_5CH_2CH_3]$ и $[MX_n]$ - начальные концентрации окисляемого этилбензола и кислоты Льюиса соответственно.

Форма уравнения (1) является общепринятым кинетическим тестом, свидетельствующим о том, что наблюдаемое уменьшение скорости окисления связано с протеканием реакций, в которых кислота Льюиса взаимодействует с пероксильными $C_6H_5\dot{C}H(OO^\cdot)CH_3$, а не с алкильными радикалами $C_6H_5\dot{C}HCH_3$.

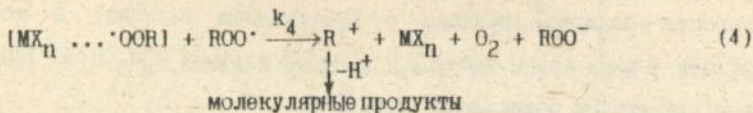
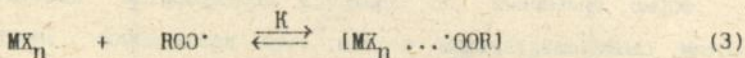
При дальнейшем увеличении начальных концентраций кислот Льюиса скорость окисления W стремится к предельному значению $W \rightarrow W_{\infty}$ (рис.3, участок II). Полученное уравнение для W_{∞} имеет вид:

$$W_{\infty} = \text{const} [C_6H_5CH_2CH_3] W_1 [MX_n]^{1/2} [O_2]^{1/2} \quad (2)$$

Выполнение уравнения (2) является известным кинетическим критерием, предполагающим координацию между пероксильным радикалом и кислотой Льюиса $[ROO^\cdot \dots MX_n]$.

Наблюдаемые периоды торможения $\tau_{\text{торм}}$ превышают период торможения τ , вычисленный в предположении, что исследуемый ингибитор однократно расходуется в реакциях с пероксильными радикалами ($\tau = [MX_n]/W_1$). Так, в растворе этилбензола, содержащем $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л $SnCl_4$, при $75^\circ C$ и $W_1 = 4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с за время опыта (70 мин.) - стехиметрический коэффициент ингибирования f , вычисленный из отношения $f = \tau_{\text{торм}}/\tau = 15$. Следовательно, на каждой молекуле $SnCl_4$ обрывается 15 реакционных цепей. При тех же условиях окисления алкилбензолов для промышленных ингибиторов окисления $f = 1 \pm 2$ (лит. данные).

На основании рассмотренных кинетических результатов нами предложена общая схема механизма обрыва цепей окисления в растворах кислот Льюиса, в которой MX_n , координируя радикал ROO^\cdot , повышает его электрофильность, облегчая последующую стадию восстановления ROO^\cdot :



Из чередующихся стадий (3) и (4) складывается многократный обрыв цепей ($f \gg 1$), в котором MX_n выполняет роль антиоксиданта многократного (каталитического) действия.

Лимитирующей стадией в превращениях (3) и (4) является стадия (3), поскольку экспериментально наблюдается зависимость $W \sim W_1$ (рис.1). В соответствии с этой схемой при координации пероксильного радикала происходит, по-видимому, частичный перенос электронной плотности от реакционного центра к кислоте Льюиса, так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в продолжении цепей окисления (рис.3, уч.11). Отметим, что полный перенос электронной плотности от феноксильных радикалов на кислоту Льюиса известен в литературе.

Константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов с MX_n ($k = K \cdot k_4$) вычисляли, пользуясь известным уравнением:

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{2k[\text{MX}_n]}{(W_1 k_t)^{1/2}} \quad (5)$$

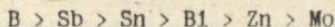
где $W = W_0$ при $[\text{MX}_n] = 0$; k_t - константа скорости взаимодействия

пероксильных радикалов друг с другом.

Из зависимости параметра $W_0/W - W/W_0$ от $[MX_n]$ при $W_1 = \text{const}$ (рис.3) впервые получены константы скорости ингибирования k . Расчеты W и W_0 проводили по начальным участкам кинетических кривых поглощения кислорода.

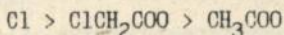
Анализ измеренных величин k в окисляющихся алкилбензолах позволяет сделать следующие выводы о реакционной способности пероксильных радикалов с кислотами Льюиса:

1. Величины k для исследуемых хлоридов металлов MCl_n зависят от природы центрального атома, изменяясь в следующем ряду M (табл.1):



Наблюдаемый ряд увеличения k аналогичен известному из литературы ряду возрастания электроотрицательности металлов, входящих в состав исследуемых кислот Льюиса.

2. На величины k оказывает влияние природа ацидолиганда X в молекуле MX_n , изменяясь в следующем ряду исследуемых ацидолигандов (табл.2):



3. На реакционную способность кислот Льюиса с пероксильными радикалами оказывает влияние и стереохимия заместителей Y_1 у реакционного центра пероксильных радикалов - пероксильной группы. Так, при взаимодействии радикалов строения $C_6H_5CH(OO^{\cdot})Y_1$, возникающих при окислении соответствующих алкилбензолов в растворах $SnCl_4$ ($70^{\circ}C$), найдено, что величины k возрастают с уменьшением стерических констант Чертона V_R (раздел 5):

Таблица 1

Влияние природы центрального атома кислот Льюиса на их ингибирующую эффективность в окисляющемся этилбензоле при 75 °С.

MX_n	$BCl_3O(C_2H_5)_2$	$SbCl_5$	$SnCl_4$	$BiCl_3$	$ZnCl_2$	$MoCl_5$
$k \cdot 10^{-4}$, л/моль·с	21 ± 2	$7,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,9$	$1,1 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,06$

Таблица 2

Влияние природы вицдолиганда X ($X=Cl_2I_2$) кислот Льюиса на их ингибирующую эффективность в окисляющемся этилбензоле при 75 °С.

$Sn Cl_2I_2$	$SnCl_4$	$Cl_2Sn(CH_3COO)_2$	$Cl_2Sn(ClCH_2COO)_2$
$k \cdot 10^{-4}$, л/моль·с	$4,5 \pm 0,2$	$0,43 \pm 0,09$	$1,0 \pm 0,2$

Таблица 3

Зависимость реакционной способности пероксильных радикалов $4-Y_2-C_6H_4CH(OO\cdot)CH_3$ от природы заместителей Y_2 .

Заместитель Y_2	H	CH_3	CH_3O	NO_2
k , л/моль·с	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(5,9 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$
конст. σ^+ лит. дан.	0	-0,256	-0,648	0,740

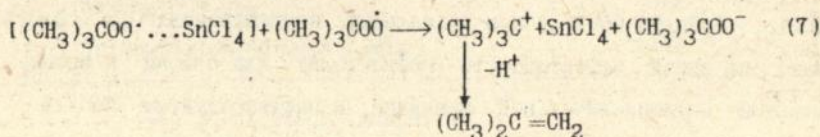
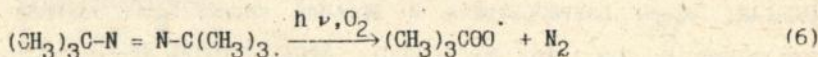
Y_1	H	CH_3	изо- C_3H_7	n- C_4H_9	трет- C_4H_9
$k \cdot 10^{-4}$, л/моль·с	$7,8 \pm 0,20$	$4,0 \pm 0,10$	$1,0 \pm 0,20$	$0,82 \pm 0,10$	$0,44 \pm 0,09$
V_R (лит. дан.)	0	0,52	0,62	1,02	1,24

На реакционную способность MX_n с пероксильными радикалами оказывает влияние и степень окисления центрального атома М. Так, оцененные нами величины k в окисляющемся этилбензоле для $MoCl_5$, $MoCl_4$ и $MoCl_3$ имеют соответственно следующие значения (75 °С, растворитель: о-дихлорбензол-анизол):

$$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3; \quad 0,7 \cdot 10^3; \quad 0,5 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{с.}$$

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционную способность пероксильных радикалов с кислотами Льюиса определяют три фактора: природа и степень окисления центрального атома М, природа ацидолиганда X и стереохимия заместителей Y_1 у реакционного центра радикалов (пероксильной группы).

В разделе 5 представлены также результаты, подтверждающие протекание стадии (4) через промежуточное образование карбокатиона R^+ путем выделения продукта его превращения - изобутилена в абсолютных бензольных растворах $SnCl_4$ и трет.бутилпероксильных радикалов (25 °С):



Состав продуктов - изобутилен и трет.бутилгидропероксид количественно идентифицированы методом ГЭХ и иодометрически соответственно. Независимым подтверждением в пользу образования карбокатиона R^+ является, по-видимому, наблюдаемая нами корреляция констант скорости взаимодействия радикалов $4-Y_2-C_6H_4CH(OO^{\cdot})CH_3$ по отношению к $SnCl_4$ с σ^+ - константами заместителей Y_2 (табл.3). Известно, что σ^+ - константы характеризуют способность заместителей Y_2 стабилизировать положительный заряд возникающего карбониевого центра в $4-Y_2-C_6H_4C^+HCH_3$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о том, что на реакционную способность пероксильных радикалов с кислотами Льюиса влияют также и электронные свойства заместителей Y_2 , сопряженных с пероксильной группой.

Проведенные исследования (раздел 6) впервые показали, что кислоты Льюиса обеспечивают многократный обрыв цепей окисления базовых нефтепродуктов (табл.4). Наблюдаемые брутто-стехиометрические коэффициенты ингибирования $f \gg 10$, причем величины f зависят как от природы окисляемого нефтепродукта (табл.5), так и от природы исследуемых кислот Льюиса SnX_n ($X=Cl, CH_3COO, C_{17}H_{35}COO$); Cl_2SnL_2 ($L = CH_3COO, CH_3C(O)CH_2CH(O)CH_3$). Оценка антиокислительной эффективности кислот Льюиса в составе базовых нефтепродуктов лабораторным волюмометрическим методом при $90-180^{\circ}C$ (масло МАС-14Н, эфиры пентаэритрита и фракции кислот C_5-C_9) свидетельствует о том, что MX_n ($SnCl_4, SbCl_3, SbCl_5, BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2, MoCl_5, Cl_2Sn(CH_3COO)_2$) при начальных концентрациях 0,5 - 2,0 % мас. по своей эффективности превосходят или близки к промышленной антиокислительной присадке к нефтепродуктам бис(ди-элкалдитиофосфату)цинка (ДФ-11).

Таблица 4

Брутто-стехиометрические коэффициенты ингибирования окисления базовых нефтепродуктов тетрахлоридом олова при $W_1 = 0,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.с

Базовый нефтепродукт	Температура, °С	f
Индустриальное масло И-2	100	16 ± 3 *)
Индустриальное масло И-2	110	12 ± 1
Дизельное топливо Л-0,5	90	10 ± 1
Дизельное топливо Л-0,5	100	12 ± 1
Технологическое масло ИСЭ-25	100	13 ± 1
Технологическое масло ИСЭ-25	110	18 ± 1

*) f = $1,6 \pm 0,3$ (инол), $1,1 \pm 0,2$ (ДФ-11)

Таблица 5

Брутто-стехиометрические коэффициенты ингибирования дизельного топлива Л-0,5 соединениями олова (IV) при $W_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.с (100 °С)

Соединения олова (IV)	f
SnCl_4	12 ± 3 **)
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	8 ± 5
$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$	4 ± 1
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_2$	8 ± 2
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	14 ± 3

**) f = $1,7 \pm 0,3$ (инол)

С применением стандартного метода на основе 4-х шарикового трибометра установлено, что исследуемые MX_{II} , наряду с антиокислительными, одновременно характеризуются противозносными и противозадирными свойствами в составе базовых нефтепродуктов, конкурируя с промышленными присадками: трикрезилфосфатом и бис(алкилбензолтиоэтаном) /АБЭС/.

Перспективные присадки на основе хлоридов олова (II,IV) и молибдена (V) использованы (Приложение к диссертации) в качестве полифункциональных присадок в составе опытных смазочных композиций для приработки цилиндро-поршневой группы карбюраторных двигателей (Кировоградский институт сельхозмашиностроения, 1991 г., рук. проф. Терхунев А.Г.) и для трибохимического восстановления изношенных прецизионных пар трения элементов гидравлического оборудования судовых кранов Черноморского морского пароходства Украины (ИБОНХ АН Украины, 1990-1991 гг., рук. к.т.н. Майфет Ю.П.).

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования кинетических закономерностей и механизма ингибирующего действия кислот Льюиса MX_{II} - соединений III, IV и V главных групп Периодической системы элементов ($\text{MX}_{\text{II}} = \text{SbCl}_5, \text{SnCl}_4, \text{BiCl}_3, \text{MoCl}_5, \text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и др.) при окислении индивидуальных органических соединений (алкилбензолов, сложных эфиров, n-парафинов) молекулярным кислородом (50-180°C).

2. Показано, что исследуемые кислоты Льюиса многократно участвуют в реакциях обрыва цепей окисления органических соединений, взаимодействуя с пероксильными радикалами ROO^{\cdot} . Механизм обрыва цепей окисления, обоснованный при исследовании стехиометрии, кинетических закономерностей и промежуточных продуктов инги-

бированного окисления в растворах тетраоксида олова, согласуется со способностью кислоты Льюиса повышать электрофильность пероксильных радикалов за счет их координации, облегчающей последующую стадию восстановления пероксильных радикалов с образованием карбокатионов R^+ .

3. Измерены константы скорости k и стехиометрические коэффициенты ингибирования исследуемыми кислотами Льюиса по отношению к пероксильным радикалам, возникающим при окислении алкилбензолов $C_6H_5CH_2Y_1$ ($Y_1 = H, CH_3, \text{изо-}C_3H_7, n-C_4H_9$) и $4-Y_2-C_6H_5-CH_2CH_3$ ($Y_2 = H, CH_3, CH_3O, NO_2$) при 50-80°C.

4. Анализ величин k впервые позволил выявить основные факторы, влияющие на реакционную способность кислот Льюиса по отношению к пероксильным радикалам: природа и степень окисления центрального атома M , природа ацидолиганда X в MX_n ; стереохимия и электронные свойства Y_1 и Y_2 в пероксильных радикалах $C_6H_5C(OO)Y_1$ и $4-Y_2C_6H_5CH(OO)CH_3$ соответственно.

5. Обнаружен многократный обрыв цепей окисления и оценены антиокислительные свойства кислот Льюиса при стабилизации базовых нефтепродуктов на минеральной и синтетической основе (смазочных масел, дизельного топлива; 90-180 °C) в сравнении с промышленными ингибиторами окисления (2,6-дитрет.бутил-4-метилфенолом, бис(диалкилдитиофосфатом)цинка).

6. Показано, что кислоты Льюиса наряду с антиокислительными также улучшают противозносные и противозадирные свойства смазочных масел на минеральной и синтетической основе, т.е. являются полифункциональными присадками к ним. Присадки на основе хлоридов олова (II, IV) и молибдена (V) использованы в качестве полифункциональных присадок в составе опытных партий смазочных композиций.

Основное содержание диссертации отражено в **работах:**

1. Лысенко Д.Л., Ливанская Г.Н., Ковтун Г.А. Кислоты Льюиса - ингибиторы окисления углеводородов и нефтепродуктов // Тез. докл. VII Нефтехим. симпозиума. - Киев: ИНХС АН СССР, 1990. - С.231.
2. Ливанская Г.Н., Лысенко Д.Л., Ковтун Г.А. Соединения олова (IV)- ингибиторы окисления углеводородов // Тез. докл. Всесоюзной конф. "Кинетика радикальных жидкофазных реакций", Ярославль: ЯПИ. 1990. - С.145.
3. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н., Сенченко Г.Г., Кузьменко А.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления нефтепродуктов каталитического действия // Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конф. "Научно-технический прогресс в химотологии топлив и смазочных масел". - Днепропетровск, 1990. - С.100.
4. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Ливанская Г.Н. Влияние пространственного строения азобиснитрилов на эффективность образования свободных радикалов // Укр.хим.журнал. - 1990. - Т.56, №6. - С.636-638.
5. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н., Лысенко Д.Л., Пустарнакова Г.Ф. Многократный обрыв цепей окисления нефтепродуктов соединениями олова (IV) // Нефтепереработка и нефтехимия. - К.: Наукова думка, 1991. - Вып.40. - С.40-42.
6. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н., Лысенко Д.Л. Кислоты Льюиса - ингибиторы окисления нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. - К: Наукова думка, 1991. - Вып.41. - С.53-55.
7. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Ливанская Г.Н. Карбокатионы в о.рыве цепей окисления органических соединений кислотами

- Льюиса // Доклады АН УССР. - 1991. - №. - С.131-132.
8. Ковтун Г.А., Майфет Ю.П., Суховеев В.В., Кратко Г.А., Ливанская Г.Н., Сенченко Г.Г., Цыбулева Т.Н. Влияние химического строения металлокомплексных присадок на их противоизносные свойства в смазочных маслах // Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конф. "Износостойкость машин". - Брянск: БТИ. - 1991. - С.61.
9. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н. Влияние пространственного строения пероксильных радикалов на их реакционную способность с кислотами Льюиса // Доклады АН УССР. - 1991. - №7. - С.119-121.
10. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н. Стерический эффект обрыва цепей окисления // Координационная химия. - 1991. - Т.17. Вып.11. - С.1582-1583.

Соискатель

Г.Ливанская

Подл. к печ. 23 04 83.

Формат 84x84/16 Бумага 70см 42

Печ. офс. Усл. печ. л. 1,16

Уч. изд. л. 2,83 Тираж 110

Зак. 3-3581.

46 5651

AB 27.565

AB 27.565