DOI: 10.17117/na.2015.09.990

Поступила (Received): 30.09.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.09.990.pdf>

**Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю., Мовсум-заде Э.М.
Структурные явления влияния Агидола-1 и С-789
на топливо**

**Kolchina G.Yu., Bahtina A.Yu., Movsum-zade E.M.
Structural effects impact Agidol-1 and C-789 for fuel**

Проведена оценка реакционной способности антиокислительных присадок: 2,6-дипрет-бутил-4-метилфенол (a), 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (b), 4-(N,N-диметиламинометилден)-2,6-дипретбутилфенол (c), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамин (d) с использованием квантово-химических расчетов высокого уровня методом B3LYP/6-31+G(d,p)

Ключевые слова: антиокислительные присадки, реактивное топливо, ионол, НГ, ОМИ, С-789

Колчина Галина Юрьевна

Кандидат химических наук, доцент
Стерлитамакский филиал Башкирского
государственного университета
Башкортостан, г. Стерлитамак, проспект Ленина,
49

Бахтина Анастасия Юрьевна

Аспирант
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Башкортостан, г. Уфа ул. Космонавтов, 1

Мовсум-заде Эльдар Мирсамедович

Доктор химических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Башкортостан, г. Уфа ул. Космонавтов, 1

Assessment of reactivity of antioxidant additives: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (a), 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) (b), 4-(N, N - dimetilaminometilen) -2,6-ditretbutilfenol (c), N- (2-ethylhexyl) -N'-phenyl-1,4-benzenediamine (d), the use of quantum-chemical calculations by a high level of B3LYP / 6-31 + G (d, p)

Key words: antioxidant additives, jet fuel, ionol, NG-2246, OMI, C-789

Kolchina Galina Yurievna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Sterlitamak branch of the Bashkir state university
Bashkortostan, Sterlitamak, Lenin st., 49

Bahtina Anastasya Yurievna

Graduate
Ufa state petroleum technological university
Bashkortostan, Ufa, Kosmonavtov st., 1

Movsum-zade Eldar Mirsamedovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Ufa state petroleum technological university
Bashkortostan, Ufa, Kosmonavtov st., 1

Антиокислительные присадки(ингибиторы окисления) вводят только в гидроочищенные топлива, поскольку при гидрогенизационной обработке из топлив удаляются природные антиокислители – гетероатомные соединения. Для повышения химической стабильности гидрогенизационных топлив (РТ, Т-8В, Т-6) антиоксиданты вводят в топлива на местах производства. В России для этих целей применяют присадку Агидол-1 (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол)

по ТУ 38 5901237-90 в концентрации 0,003-0,004 % (мас. доля). В таких концентрациях он полностью предотвращает окисление гидрогенизационных топлив, в том числе при повышенных температурах (до 150-160 °С). Антиокислительные присадки широко применяют за рубежом. В соответствии с сертификатом на топливо допущен к применению большой перечень антиоксидантов, в том числе аналог присадки Агидол-1 – присадка «ионол». По эффективности действия они равнозначны.

Антиокислительные присадки уменьшают скорость окисления и накопления в масле продуктов окисления, из которых формируются углеродистые отложения на поршневых кольцах, юбке и днище поршня изнутри. Оптимальная суммарная концентрация смеси антиокислителей меньше, чем при их индивидуальном применении. Механизм действия антиокислителей основан на переводе образующихся свободных радикалов в стабильные соединения и разложении гидроперекисей. Окислению масла способствует контакт с металлическими поверхностями и частицами износа, которые действуют как катализаторы [1, с. 146].

В качестве объектов исследования нами выбраны следующие антиокислительные присадки для реактивных топлив: 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (а), 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (b), 4-(N,N-диметиламинометилден)-2,6-дитретбутилфенол (с), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамина (d) (рисунок 1).

Рис. 1. Сопоставление структурных параметров 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (а) и N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамина (d) B3LYP/6-31+G(d,p)

Структура дитрет-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях b практически равнозначна и влияние фенольных колец на структурные характеристики соединения b минимально. Фенольные кольца расположены по отношению друг к другу под углом 84°. Отметим также, что структурные параметры указанного фрагмента в соединении с при этом отличаются. Подобные

структурные изменения дитрет-бутил-4-метилфенольного фрагмента объясняются присутствием $-\text{NH}_2$ группы.

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями в алканах должны составлять $109,47^\circ$. В действительности это справедливо только в случае симметрично замещенных алканов. $\angle\text{CCC}$ в н-алканах, как правило, порядка $112,5^\circ$, и для большинства ациклических алканов эта величина лежит в пределах $111 - 113^\circ$. Раскрытие $\angle\text{CCC}$ является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. Большие деформации $\angle\text{CCC}$ приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности [2, с. 4]. Во всех указанных соединениях две CH_3 группы трет-бутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $65-70^\circ$ [3, с. 80]. В антиокислительной присадке С-789 валентный $\angle\text{C}_1\text{N}_7\text{C}_9$ и диэдральный $\angle\text{C}_{14}\text{C}_9\text{N}_7\text{C}_6$ равны 125.3° и 82.0° соответственно.

Использование заряда, как возможного дескриптора селективности атаки электрофильных и нуклеофильных частиц, позволяет сделать следующие выводы. В соединении **b** атомы O перетягивают на себя электронную плотность атомов C как фенильного кольца, так и трет-бутилового фрагмента. Однако, наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома N . Электрофильной атаке, в первую очередь, подвергается атом азота. Все рассмотренные методы показали, что реакционная способность атомов уменьшается в ряду $d > c > a > b$.

На атомах углерода сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности гетероцикла, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода делает их центром нуклеофильной атаки. А максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме $\text{N}_{15} = -0.9912$. Таким образом, атом N – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

Как правило, при окислении электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а при восстановлении захватывается низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). ВЗМО и НСМО – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна. Следовательно, исследуемые соединения – электрофилы. Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются. ВЗМО исследуемых присадок дважды вырождены, следовательно, это жесткие реагенты [4, с. 45].

Способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление фракции (а также глубоководных масел) объясняется тем, что данные соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы и тем самым весьма активно обрывают окислительные цепи в начале зарождения их и поэтому намного продлевают индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наиболее эффективен ин-

гибитор С-789, что обусловлено высокой активностью его в реакции с пероксидными радикалами (максимальное значение параметра эффективности ингибитора с пероксидными радикалами, равное 212), отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления (низкие значения предельной длины цепи окисления, которой можно достичь с использованием ингибитора и способности радикала ингибитора участвовать в продолжении цепи окисления при взаимодействии с гидропероксидами, равны 0,6 и 1,0 соответственно), ингибирующим характером продуктов его превращения (влияние продуктов превращения ингибитора на процесс окисления, равным >1).

Список используемых источников:

1. Мовсумзаде Э.М., Полетаева О.Ю., Муслим-заде М.Д. *Авиационное топливо: XIX -XX вв.* М.: Химия, 2006. 241 с.
2. Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З. *Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе* // Известия высш. уч. зав. Серия: Химия и хим. техн. 2015. Т. 58. № 6. С. 3-6.
3. Колчина Г.Ю., Полетаева О.Ю., Александрова А.Ю. *Квантово-химическое исследование антиокислительных присадок для реактивных топлив* // Теор. и прикл. вопросы обр. и науки. 2014. С. 80-82.
4. Александрова Г.Ю., Мовсум-заде Н.Ч., Махмутова Р.И., Чувашов Д.А. *Этапы зарождения и становления квантово-химических расчетов* // История и педагогика естествознания. 2011. № 1. С. 42-49.

© 2015, Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю., Мовсум-заде Э.М.
Структурные явления влияния Агидола-1 и С-789 на топливо

© 2015, Kolchina G.Yu., Bahtina A.Yu., Movsum-zade E.M.
Structural effects impact Agidol-1 and C-789 for fuel