408	27,7	62,4
504	18,4	58,8

Из таблицы 2 видно, что лучший защитный эффект имеет синтетическое моторное масло ММО-С. При продолжительности испытаний до 312 часов защитная эффективность синтетического моторного масла по сравнению с минеральным выше почти в 2 раза. При 408 и 504 ч защитная эффективность минерального нефтяного масла по сравнению с начальным периодом испытаний падает в 1,5 – 2 раза. Защитный же эффект синтетического моторного отработанного масла сохраняет значение около 60 % в течение всего периода исследования и к концу испытаний превышает защитную эффективность минерального масла почти в 3 раза).

Подобную картину можно объяснить следующим образом. Снижение защитной эффективности минерального моторного отработанного масла, очевидно, связана с тем, что пленка консервационных материалов, покрывающая металл, не является надежным барьером и вполне проницаема для водяных паров. Следует полагать, что в масляной композиции, образующей барьерный слой, имеются несплошности, через которые осуществляется подвод электролита.

Повышенный защитный эффект синтетического моторного отработанного масла по сравнению с минеральным можно объяснить тем, что в природном нефтяном масле ММО-М повышено содержание неорганических соединений (неорганических кислот, солей и других веществ), которые усиливают агрессивность коррозионной среды.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для создания консервационных материалов на базе отработавших моторных масел, создаваемых для защиты металлоизделий при их эксплуатации и хранении.

1. Бернацкий, П.Н. Исследование защиты стали от коррозии в атмосфере оксида серы IV композициями эмульгина в отработанных нефтяных моторных маслах / П.Н. Бернацкий, И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Ростовский научный журнал. – 2019 – Вып. №4. – С. 42 - 49.
2. Сурин, С.А. Отработанные масла: вторая жизнь / С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 22-24.
3. Цыганкова, Л.Е. Ингибирование коррозии отработавшими моторными маслами / Л.Е. Цыганкова, Л.Г. Князева // Вестник Тамбовского университета. – 2016. – Т. 16, Вып. 3. – С. 851 – 854.

Мусалов М.В., Якимов В.А., Мусалова М.В., Амосова С.В., Потапов В.А.

Новый эффективный способ получения ароматических аллиловых и пропаргильных эфиров

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук
(Россия, Иркутск)*

doi: 10.18411/lj-10-2019-61

idsp: ljjournal-10-2019-61

Аннотация

Разработан новый экологичный высокоэффективный способ получения ценных органических реагентов – ароматических аллиловых и пропаргильных эфиров на основе доступных реагентов без применения щелочей и других сильных оснований. Показано, что реакции ароматических спиртов с аллил- и пропаргилгалогенидами могут быть реализованы в среде диметилсульфоксида в присутствии слабого экологически безопасного основания бикарбоната натрия (пищевой соды) при комнатной температуре, приводя к образованию соответствующих эфиров с выходами 95-99%. Метод успешно апробирован на различных ароматических спиртах, таких как фенол, 3,5-диметоксифенол, нафтол-1 и природном соединении тимол и позволил

получать целевые продукты с высокой степени чистоты (более 98%) без применения дополнительных методов очистки.

Ключевые слова: ароматические спирты, аллилгалогениды, бикарбонат натрия, пропаргилгалогениды, экологичный синтез.

Abstract

A new environment-friendly high-performance method for the synthesis of a number of valuable organic reagents – arylallyl and arylpropargyl ethers based on available reagents without the use of alkalis and other strong bases has been developed. It has been shown that the reactions of aromatic alcohols with allyl and propargyl halides can be realized in dimethylsulfoxide in the presence of the weak base sodium bicarbonate leading to the formation of the corresponding esters in 95-99% yields. The method has been successfully tested on various aromatic alcohols, such as phenol, 3,5-dimethoxyphenol, naphthol-1 and natural compound thymol and allowed to obtain target products of high purity (more than 98%) without the use of additional purification.

Key words: aromatic alcohols, allyl halides, sodium bicarbonate, propargyl halides, environment-friendly synthesis.

Введение

Арилаллиловые и арилпропаргилловые эфиры являются высоко востребованными реагентами и синтонами в органическом синтезе и имеют чрезвычайно широкое применение для получения лекарственных препаратов, химических полупродуктов, полимерных материалов и лигандов [1-5]. Вместе с тем, применяемые методы синтеза, как в промышленности, так и в лабораторной практике, характеризуются или недостаточно высокими выходами, или применением сильных оснований (например, NaOH, KOH), токсичных и экологически небезопасных растворителей, что приводит к значительному ухудшению экологической составляющей таких подходов [6-10]. Все более жесткие современные требования к химии и реализации химических процессов предъявляются не только к новым соединениям, но и требуют разработки новых или усовершенствования и оптимизации уже существующих подходов к синтезу известных химических веществ. Разработка новых экологичных высокоэффективных способов получения широко применяемых продуктов является важной и актуальной задачей современной науки, но решению данной проблемы уделяется недостаточно внимания со стороны научной общности.

Арилаллиловые и арилпропаргилловые эфиры используются нами в реакциях с халькогенсодержащими электрофилами [11-15]. В рамках наших исследований разработан новый экологичный высокоэффективный способ получения этих ценных синтонов и реагентов для органического синтеза.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц, соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – TMS. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112. В работе использованы товарные реактивы (Реахим, Sigma-Aldrich).

Типичная методика. К раствору тимолола (15.0 г., 0.100 моль) в диметилсульфоксиде (50 мл.) добавили NaHCO_3 (9.2 г., 0.110 моль), перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. К реакционной смеси добавили аллилбромид (12.7 г., 0.105 моль) в диметилсульфоксиде (20 мл) и перемешивали реакционную смесь в течение 8 часов при комнатной температуре. Смесь разбавили холодной водой (200 мл) и экстрагировали гексаном (3 x 50 мл). Органическую фракцию промывали водным раствором NaHCO_3 (5 г на 50 мл воды), сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток сушили в вакууме до

постоянной массы. Получили выход 18.4 г (выход 97%) чистого 2-(аллилокси)-1-изопропил-4-метилбензола (**1**) в виде бесцветной маслянистой жидкости.

2-(Аллилокси)-1-изопропил-4-метилбензол (1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.19 д (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 с (3H, CH_3), 3.24-3.31 м (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.48 д (2H, OCH_2), 5.20-5.24 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.37-5.42 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.98-6.07 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.51 с (1H, CH_{Ar}), 6.61 д (1H, CH_{Ar}), 6.96 д (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.7 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 69.0 (OCH_2), 112.9 (CH_{Ar}), 116.9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.6 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 134.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.6 (C_{Ar}), 136.5 (C_{Ar}), 155.9 (OC_{Ar}). Найдено, %: C 81.89, H 9.48. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено, %: C 82.06, H 9.53.

2-(Пропаргилокси)-1-изопропил-4-метилбензол (2) получен в аналогичных условиях при использовании пропаргилбромида (12.5 г., 0.105 моль) с выходом 96% в виде бесцветной маслянистой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17 д (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 с (3H, CH_3), 2.57 с (1H, CCH), 3.20-3.27 м (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.78 с (2H, OCH_2), 6.56 с (1H, CH_{Ar}), 6.63 д (1H, CH_{Ar}), 6.98 д (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.4 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 22.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 58.6 (OCH_2), 76.0 (CCH), 78.4 (CCH), 114.2 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 138.3 (C_{Ar}), 156.1 (OC_{Ar}). Найдено, %: C 83.15, H 8.68. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено, %: C 82.94, H 8.57.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований, направленных на получение практически ценных халькогенорганических соединений на базе доступных реагентов и промышленного сырья [11-15], нами разработан новый экологичный высокоэффективный способ получения ароматических аллиловых и пропаргилловых эфиров. Установлено, что проведение реакции в среде ДМСО в присутствии слабого экологически безопасного основания (NaHCO_3) позволяет получить целевые фениловые эфиры с выходом, близким к количественному (до 99%). В данной реакции могут использованы как аллил- и пропаргилбромиды, так и аллил- и пропаргилхлориды, однако в случае хлоросодержащих реагентов время реакции, необходимое для полной конверсии фенола, возрастает с 8 до 24 часов. На схеме 1 представлен синтез 2-(аллилокси)-1-изопропил-4-метилбензола (**1**) и 2-(пропаргилокси)-1-изопропил-4-метилбензола (**2**) на основе природного соединения тимол, который представляет собой 2-изопропил-5-метилфенол.

Схема 1

Проведение реакции в другом апротонном биполярном растворителе, диметилформамиде, имеет ряд недостатков: значительно возрастает время реакции до полной конверсии исходного фенола, снижается экологичность процесса, требуется применение более сильного основания или проведение реакции при нагревании (аналогичный результат по времени реакции при использовании гидрокарбоната натрия достигается при температуре 90-100 °C), что в результате приводит к образованию побочных продуктов в результате перегруппировки Кляйзена, осложняет выделение

целевого эфира в чистом виде и снижает выход конечных продуктов. В случае синтеза пропаргиловых эфиров применение КОН или длительного нагревания приводит к образованию примеси алленильных продуктов, что значительно усложняет очистку и снижает выход целевого эфира.

На основе данного метода получены аллильные и пропаргиловые эфиры **1-8** таких ароматических спиртов, как тимол, фенол, нафтол-1 и 3,5-диметоксифенол с выходами 95-99% (Схема 2). Система диметилсульфоксид- NaHCO_3 даже в случае замещенных ароматических спиртов не приводит к образованию побочных изомерных продуктов, что позволяет селективно синтезировать ароматические целевые эфиры с выходами 96-99% при комнатной температуре и использовать продукты реакций в дальнейших превращениях без дополнительной очистки.

$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1, 3, 5, 7**), $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2, 4, 6, 8**)

Схема 2

Соединения **1-8** - перспективные полупродукты и синтоны для органического синтеза и получения функциональных халькогенорганических соединений. Строение соединений **1, 2** доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C и подтверждено данными элементного анализа. Эфиры **3-8** являются известными соединениями [1-10].

Спектральные исследования проведены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Выводы

Разработан общий эффективный экологичный метод синтеза арилаллиловых и арилпропаргиловых эфиров на базе доступных ароматических спиртов (тимол, фенол, нафтол-1 и 3,5-диметоксифенол), позволяющий при комнатной температуре без использования сильных оснований получить целевые ароматические эфиры высокой чистоты с высокими выходами без применения дополнительных методов очистки.

- Chen C., Chen J., Gu H., Bao N., Dai H. Design, Synthesis and Bioactivities of Novel 1,4-Pentadien-3-one Derivatives Containing a Substituted Pyrazolyl Moiety // *Molecules*. – 2017 – № 22. — P. 1126-1129.
- Sankar B., Harikrishnan M., Raja R., et. al. Design of a simple and efficient synthesis for bioactive novel pyrazolyl-isoxazoline hybrids // *New Journal of Chemistry*. – 2019 – V. 43, No. 26. – P. 10458-10467.
- Han C., Fu Z., Guo S., Fang X., Lin A., Yao H. Palladium-Catalyzed Remote 1,n-Arylation of Unactivated Terminal Alkenes // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9, No. 5. – P. 4196-4202.
- Trost B. M., Martos-Redruejo A. A Regioselective Ru-Catalyzed Alkene-Alkyne Coupling To Form (Z,Z)-1,3-Dienes // *Organic Letters*. – 2009 – V. 11, No 5. – P.1071-1074.
- Bujok R., Bieniek M., Masnyk M., et. al. Ortho- and Para-Substituted Hoveyda-Grubbs Carbenes. An Improved Synthesis of Highly Efficient Metathesis Initiators // *J. Org. Chem.* – 2004 – V.69, No.20. – P.6894-6896.
- Wenkert E., Gasic M.J., Hagaman E.W. et. al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of naturally occurring substances. XXVI. Long range substituent effects reflected in the carbon-13 NMR spectra of allyl alcohols and their derivatives // *Org. Magn. Res.* – 1975 – V.7, No.1. – P.51-53.

7. Trivedi R., Tunge J. A. Regioselective Iron-Catalyzed Decarboxylative Allylic Etherification // *Organic Lett.* – 2009 – V.11, No.24. – P.5650-5652.
8. Sayyed L. A., Thakur V. V., Nikalje M. D., et. al. Asymmetric synthesis of aryloxypropanolamines via OsO₄-catalyzed asymmetric dihydroxylation // *Tetrahedron*. -2009. – V. 61, No. 11. – P.2831-2838.
9. Petit Ph., Bourgeois P. The sulfonation of methyl and prenyl ethers of naturally occurring phenols with trimethylsilylchlorosulfonate as sulfonating agent // *Journal of Chemical Research.* – 2004 – No.3. – P.194-195.
10. Rao H.S.P., Chakibanda G. Microwave-mediated cycloaddition of azides to propargylic ethers in PEG-200 // *Organic Preparations and Procedure International.* – 2013 – V. 45, No. 3. – P.232-240.
11. Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. Reactions of selenium dichloride and dibromide with unsaturated ethers. Annulation of 2,3-dihydro-1,4-oxaselenine to the benzene ring // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V.52. – P.4606-4610.
12. Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Аннелирование пропаргилфенилового эфира дихлоридом селена // *Изв. АН Сер. хим.* – 2011, №4. – С.751-752.
13. Потапов В.А., Мусалова М.В., Мусалов М.В. Региоселективная реакция тетрабромидом теллура с аллилфениловым эфиром // *ЖОХ.* □ 2014. □ Т.80, №12. □ С. 2046-2047.
14. Потапов В.А., Куркутов Е.О., Амосова С.В. Реакция диалогенидов селена с аллилбензиловым эфиром // *ЖОрХ.* □ 2014. □ Т.50, №12. □ С. 1854-1856.
15. Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с аллилфениловым эфиром // *ЖОрХ.* – 2011. – Т.47, №6. – С.930-931.

Осетров А.Ю., Зарапина И.В., Щедрина М.В., Рыбина А.А.

Защитная эффективность оксидных покрытий на стали и консервационных составов на базе отработавших нефтяных масел

*Тамбовский государственный технический университет
(Россия, Тамбов)*

doi: 10.18411/lj-10-2019-62

idsp: ljjournal-10-2019-62

Аннотация

Исследована защитная эффективность оксидных покрытий и консервационных составов на базе отработавших нефтяных масел от коррозионного воздействия в агрессивных средах.

Ключевые слова: коррозия, оксидирование, масляные покрытия, металл

Abstract

The protective efficacy of oxide coatings and conservation compositions based on spent petroleum oils from corrosive attack in corrosive media was investigated.

Keywords: corrosion, oxidation, oil coatings, metal

Защита от коррозии металлических изделий всегда будет актуальной научной и экономической проблемой промышленности в Российской Федерации. Существует огромное количество методов, используемых для борьбы с коррозионными разрушениями. В настоящей работе мы хотели бы рассмотреть способ защиты металлов от окисления, который в том числе решает вопросы экологической безопасности региона, в частности аспекты утилизации отработавших нефтяных масел. Этим методом является использование отработавших масел в качестве консервационных составов для стальных изделий [1-3].

Целью работы было исследование защитной эффективности масляных и оксидных покрытий на поверхности стали в агрессивных условиях.

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены образцы из стали Ст20 со средней площадью поверхности $14,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Поверхность стали подготавливали путем химического травления в 2 н. растворе соляной кислоты в течение 60 минут, после чего образцы промывались в дистиллированной воде и сушились в сушильном шкафу при температуре 100°C. Затем проводилась