НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 875–889

УДК 665.76

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ БАЗОВОГО МАСЛА НА ОСНОВЕ АЗОФЕНОЛЬНЫХ ДОБАВОК: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2021 г. Ashraf M. Ashmawy[1,*], Maher I. Nessim[2], W. I. El-Dougdoug[3], Sayed K. Attia[2], M. H. Arief[3], and M. H. Zidane[2]

[1] *Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr City, 11884 Egypt*
[2] *Evaluations and Analysis Department, Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, 11727 Egypt*
[3] *Chemistry Department, Faculty of Science, Benha University, Benha, 13518 Egypt*
[*]*E-mail: ashraf_ashmawy2002@azhar.edu.eg; ashraf_ashmawy2002@yahoo.com*

Поступила в редакцию 27 июня 2020 г.
После доработки 18 мая 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Для повышения стойкости к окислению базового масла в качестве добавок были использованы новые азофенольные соединения. Были получены два различных соединения азофенола: 2-(*трет*-бутил)-4-(*п*-толилдиазенил) фенол (**1a**) и 4-((4-бромфенил)диазенил)-2-(*трет*-бутил)фенол (**1b**), свойства которых были изучены с использованием элементного анализа, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, ядерного магнитного резонанса ядра атома водорода ^{1}H и масс-спектроскопии. Чтобы оценить их пригодность для использования в качестве противоокислительных добавок к базовому маслу, исследовали изменение общего кислотного числа (TAN) и вязкости. Результаты показали, что значения TAN и вязкости после добавления азофенольных соединений уменьшаются, причем первое соединение (**1a**) является более эффективной противоокислительной добавкой. Квантово-химические расчеты (E_{HOMO}, E_{LUMO} и $\Delta E = (-E_{LUMO} - (-E_{HOMO}))$ показали хорошую совместимость с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: стойкость к окислению, TAN, вязкость, базовое масло, HOMO, LUMO

DOI: 10.31857/S0028242121060137

Ухудшение свойств смазочных масел часто приводит к накоплению нерастворимых отложений, или шлама, а также к повышению вязкости масла. Использование добавок повышает термическую стабильность масел и их стойкость к окислению в диапазоне высоких температур. Чтобы считаться успешной, добавка должна снижать трение и износ деталей, регулировать вязкость, улучшать индекс вязкости, противостоять коррозии и окислению, увеличивать срок службы масла и сводить к минимуму загрязнение. Противоокислительные добавки являются ключевыми, т.к. защищают смазочные материалы от окисления, позволяя маслу соответствовать строгим требованиям к его применению в промышленности [1, 2].

Автомобильные смазочные материалы используются для минимизации износа, повышения коэффициента полезного действия и, следовательно, продления срока службы двигателя [3]. Смазочные масла должны соответствовать особым требованиям для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик. Масло должно иметь оптимальный баланс легких и тяжелых компонентов для обеспечения смазки при высокой температуре, предотвращать образование отложений (нагара и проч.) на движущихся частях и быть беззольным. Кроме того, двигатель обычно испытывает недостаток смазки при замедлении во время работы на высоких оборотах с закрытой дроссельной заслонкой, а в этот момент необходима хорошая защита движущихся частей [4–6].

Смазочные масла содержат множество добавок, которые различаются по количеству и качеству в зависимости от их назначения [7]. Смазочные добавки входят в состав базовой смазочной жидкости, дополняя ее природные свойства и улучшая эксплуатационные характеристики. Эти добавки не должны ухудшать свойства друг друга и базового масла. Большое количество исследований проводится с различными добавками к смазочным маслам [5]. Сильное окисление масла при высоких температурах считается основной причиной отложений и добавление соответствующих противоокислительных добавок может уменьшить это явление. Кроме того, добавки могут уменьшить коррозию некоторых типов чувствительных материалов подшипников. В качестве противоокислительных добавок применяли соединения различных классов, такие как фенолы, амины и азосоединения [8]. Sezgin, Barış и др. использовали в качестве противоокислительных добавок два азосоединения, а именно 2-(3-пиридилазо)-3,5-дигидроксибензойную кислоту PAB и 4-(3-пиридилазо)резорцин PAR и исследовали их как влабораторных условиях, так и методом компьютерного моделирования. Они определили, что молекула PAB проявляет более высокую противоокислительную активность, чем молекула PAR [9]. Производные азофенолов были получены в 2-*втор*-бутилфеноле в наших предыдущих работах. Поэтому в данном исследовании мы изучали влияние изменения алкильной цепи [10].

Были синтезированы два различных азофенольных соединения: 2-(*трет*-бутил)-4-(*n*-толилдиазенил)фенол (**1a**) и 4-((4-бромфенил)диазенил)-2-(*трет*-бутил) фенол (**1b**) в качестве добавок. Были определены свойства соединений и проанализированы их эксплуатационные характеристики как добавок к смазочным (базовым) маслам. Кроме того, были выполнены квантово-химические расчеты для изучения молекулярной структуры и механизмов реакции. Экспериментальные и теоретические результаты были подвергнуты оценке для определения корреляции химических неопределенностей, эффективности замедления окисления и молекулярных свойств [11]. Было обнаружено, что геометрия ингибиторов находится в их основном состоянии, кроме того, природа их молекулярных орбиталей – HOMO (высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь) – участвует в формировании активных свойств ингибиторов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Синтез двух азофенольных соединений проходил в две стадии (схема 1). Диазотирование проводили растворением 4-метиланилина (0.05 моль, Sigma Aldrich) или 4-броманилина (0.05 моль, Sigma Aldrich), обозначенных как (a) и (b), соответственно, в соляной кислоте (0.06 моль, Merck), разбавленной в 20 мл дистиллированной воды. Смесь охлаждали в ледяной бане до 0°C с последующим добавлением нитрита натрия ($NaNO_2$, 0.05 моль, Merck) в 10 мл дистиллированной воды по каплям при перемешивании, поддерживая температуру в диапазоне 0–5°C. Полученную смесь перемешивали при 0°C в течение 30 мин. Вторую стадию – связывание, проводили путем добавления раствора гидроксида натрия (0.05 моль, Merck) в 10 мл дистиллированной воды к 2-*трет*-бутилфенолу (0.05 моль, Sigma Aldrich) с образованием феноксидного соединения **1**. Раствор феноксида охлаждали примерно до 0–5°C и добавляли к соответствующим соединениям диазония. После этого реакционную смесь подкисляли с образованием соединений (**1a** и **1b**, схема 1). Все стадии реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (TLC). По окончании реакции продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали в этаноле. Выходы для **1a** и **1b** составили 82 и 90% с температурой плавления 110–113 и 142–144°C, соответственно [12].

Фракция базового масла, использованная в исследовании, была получена от Египетской нефтяной компании (Egyptian Petroleum Company). Все химически чистые реактивы и растворители использовались в том виде, в котором были приобретены, без дополнительной очистки.

Характеризация добавок к маслам. Физико-химические свойства базового масла определяли в соответствии с методами ASTM.

Химические структуры добавок были выявлены с помощью методов элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии (FT-IR), ЯМР ядра атома водорода ^{1}H (^{1}H-NMR) и масс-спектроскопии. Элементный микроанализ проводили с использованием элементного анализа CHNS-932 (LECO)

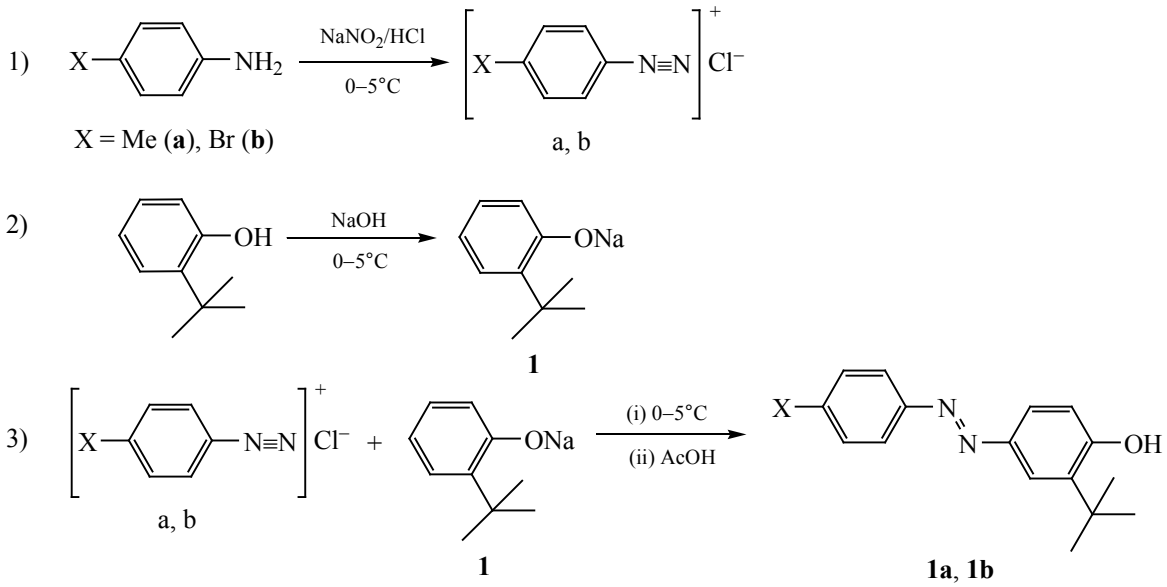


Схема 1. Получение замещенного фенилазофенола.

Vario (Микроаналитический центр, Каирский университет). Спектры поглощения FT-IR регистрировали с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer FT-IR, тип 1650, модель Vector 22. ^{1}H NMR проводили с использованием Varian 300 МГц с тетраметилсиланом (TMS) в качестве внутреннего эталонного соединения (Каирский университет). Масс-спектроскопию выполняли с использованием устройства прямого ввода (D1-50) масс-спектрометра SHIMADZU GC/MS-QP5050A (Региональный центр микологии, университет Аль-Азхар).

Исследование стойкости к окислению противоокислительных добавок в базовом масле были проведены с помощью дополнительных измерений. Анализ на стойкость к окислению в условиях высоких температур проводили в соответствии со стандартным методом испытаний ASTM D-973. Общее кислотное число определяли с использованием метода потенциометрического титрования (ASTM D-664). Вязкость определяли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра (ASTM D-445-IP 71).

Квантово-химические расчеты для синтезированных соединений (**1a** и **1b**) были выполнены по программе Materials Studio 6.0 (MS 8.0) компании Accelrys, Inc. Для выполнения вычислений методом DFT (дискретное преобразование Фурье) с использованием обменно-корреляционного функционала Perdew и Wang LDA и базисного набора DND применяли модуль DMol3. В состав расчетных параметров входили: плотность электронов, дипольный момент, граничные молекулярные орбитали и заряды атомов по схеме Малликена [13–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение основных свойств

Элементный анализ. Данные, представленные в табл. 1, показывают, что рассчитанные значения содержания основных элементов в молекулах синтезированных азофенолов хорошо согласуются с наблюдаемыми.

FT-IR (ИК-спектроскопия). Данные ИК-спектрокопии в табл. 2 показывают функциональные группы в соединениях **1a** и **1b**.

^{1}H NMR (ЯМР-спектроскопия). Данные анализа, полученные методом ^{1}H NMR (табл. 3), показывают больший химический сдвиг для гидроксильного протона (a), который происходит из-за электроноакцепторного ароматического кольца, снимающего защиту с гидроксильного протона.

Высокая электроотрицательность ароматического кольца вызвана конъюгацией. Каждый из

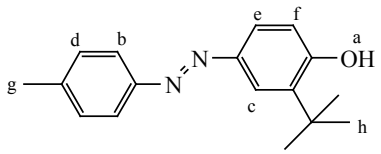
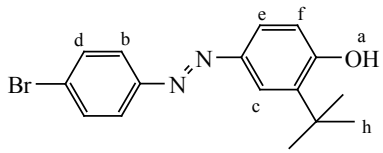
Таблица 1. Химический состав синтезированных азофенолов **1a** и **1b**, мас. %

Химический элемент	C		H		N		Br	
Соединение	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.
1a	76.09	75.86	7.5	6.03	10.44	10.21	–	–
1b	57.67	57.9	5.14	5.30	8.41	8.26	23.98	22.45

Таблица 2. Значения, полученные с помощью инфракрасной спектроскопии, для соединений **1a** и **1b**

Соединение	ν, $см^{-1}$				
	OH	CH алифатич.	C=C	N=N	C–Br
1a	3423	2955	1593	1503–1443	–
1b	3422	2947	1590	1482–1442	828

Таблица 3. Данные ^{1}H NMR для полученных соединений **1a** и **1b**[a]

Соединение	 **1a**			 **1b**				
	a (s)	b (d)	c (s)	d (d)	e (d)	f (d)	h (s)	g (s)
1a	9.55	7.34	7.27	7.08	6.92	6.72	2.34	1.47
1b	9.86	7.95	7.76	7.71	7.27	6.79	1.48	–

[a] (s) синглет, (d) дублет.

Таблица 4. Масс-спектроскопия соединений **1a** и **1b**

Соединение	Молекулярная формула	*m/z* эксп.	*m/z* расч.
1a	$C_{17}H_{20}N_2O$	268	268
1b	$C_{16}H_{17}BrN_2O$	332	333

ароматических протонов (b–f) имеет разные химические сдвиги, поскольку кольцо несимметрично. Кроме того, протон d связан с протоном b, поэтому в соединении **1a** протон b является дублетом и имеет значение химического сдвига 7.34 с постоянной связи J = 7.6 Гц; протон d также является дублетом и имеет значение химического сдвига 7.08 с постоянной связи J = 7.6 Гц, а протоны e и f имеют постоянную связи J = 4.5 и 4.2, Гц, соответственно. Аналогично для производной **1b**: значения химического сдвига показаны в таблице, а постоянная связи для протонов b, d, e, f равна 7.6, 7.6, 6.6 и 4.5 Гц, соответственно.

Масс-спектроскопия. В табл. 4 и на рис. 1 и 2 представлены данные масс-спектрометрии соединений **1a** и **1b**. Для интерпретации масс-спектров неизвестных азофенолов важно понимать взаимосвязь между характером фрагментации и структурой молекул азофенолов (схемы 1, 2). Значение молекулярной массы является основной информацией,

Таблица 5. Физико-химические свойства базового масла

Анализ	Результат	Метод анализа
Плотность при 15.5°C, г/л	0.8817	ASTM D-1298
Температура застывания, °C	–6	ASTM D-97
Вязкость при 40°C	52.34	ASTM D-445
Вязкость при 100°C	7.41	ASTM D-445
Индекс вязкости (VI)	92	ASTM D-2270
Общее кислотное число (TAN)	0.067	ASTM D-664
Содержание серы, мас. %	0.34	ASTM D-4294
Цвет	2.5	ASTM D-1500
Содержание золы, мас. %	0.003	ASTM D-482
Анализ масла на коррозию пластинок из меди	1a	ASTM D-130
Температура вспышки, °C	220	ASTM D-92
Анилиновая точка	100.5	ASTM D-611
Молекулярная масса	468.9	–

которая получается в результате интерпретации масс-спектров (табл. 5). Согласно данным табл. 5 и рис. 1 и 2 пики молекулярных ионов соответствуют расчетной молекулярной массе двух соединений.

Оценка противоокислительных добавок к базовому маслу. Способность базового масла противостоять окислению при тепловых нагрузках и в присутствии медного катализатора дает общую

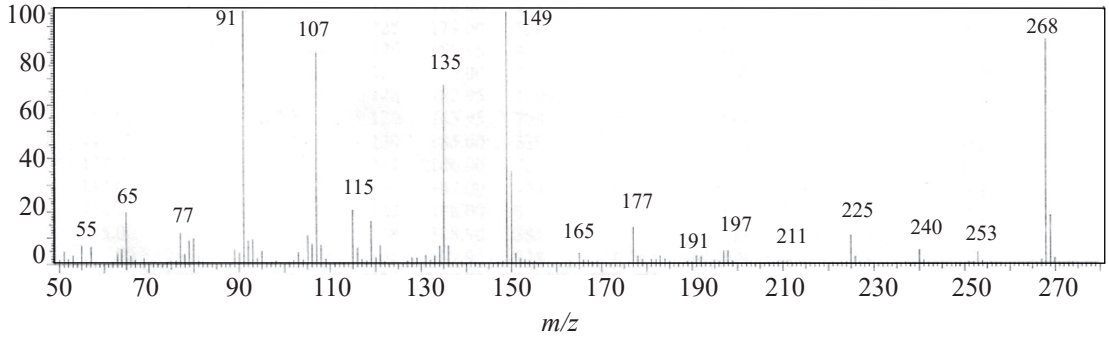


Рис. 1. Масс-спектроскопия полученного соединения (**1a**).

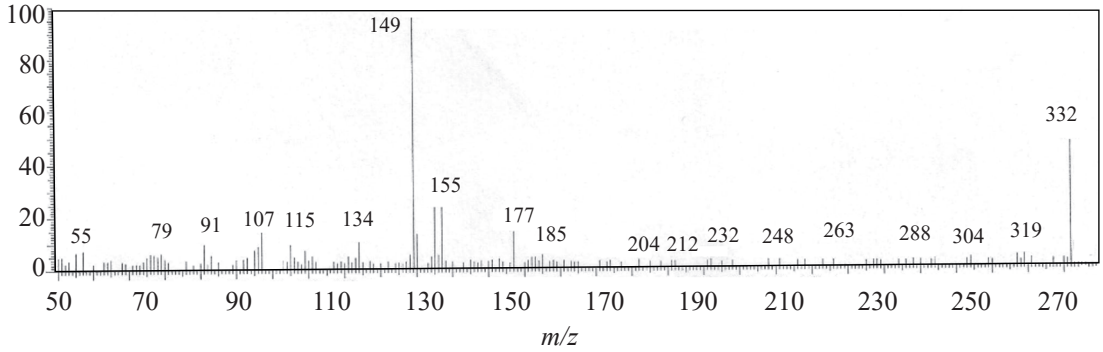


Рис. 2. Масс-спектроскопия полученного соединения (**1b**).

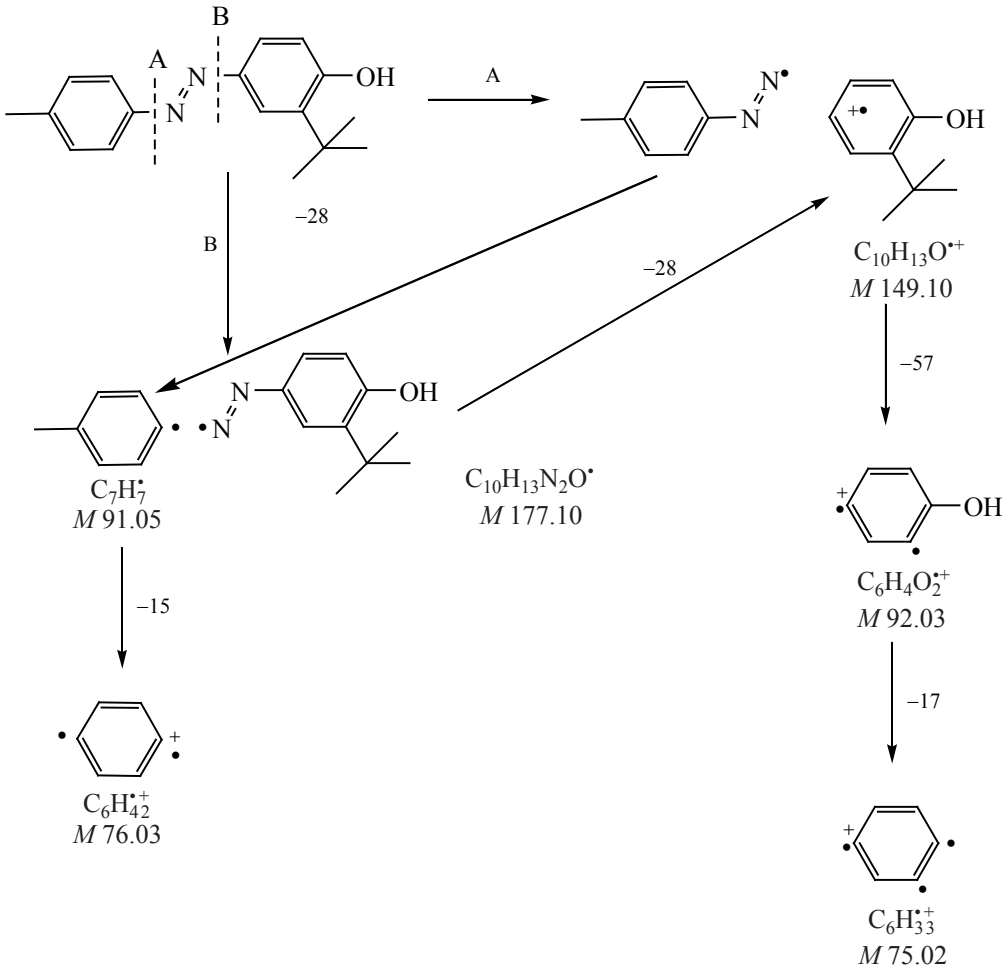


Схема 2. Пути фрагментации (**1a**).

информацию об ожидаемом сроке службы масла в условиях эксплуатации.

Общее кислотное число (TAN). Для масла это число увеличивается со временем окисления. В процессе окисления образуются карбонильные группы. Их образование замедляется добавками, снижающими TAN. Данные по общим кислотным числам приведены в табл. 6 и графически представлены на рис. 3–5.

По данным табл. 6 и рис. 3–5 видно, что значение TAN для базового масла (с добавками и без них) со временем увеличивается из-за процессов

Таблица 6. Изменение общего кислотного числа (TAN) с добавками и без них **1a** и **1b**

Время, ч	Общее кислотное число, мг KOH/г пробы $\times 10^2$						
	базовое масло	базовое масло + **1a**			базовое масло + **1b**		
	–	50 ppm	100 ppm	200 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
24	0.58	0.085	0.068	0.052	0.1723	0.1235	0.0884
48	1.19	0.191	0.141	0.105	0.2258	0.1503	0.1485
72	1.96	0.292	0.195	0.158	0.3241	0.207	0.178
96	2.77	0.32	0.29	0.27	0.4109	0.349	0.301

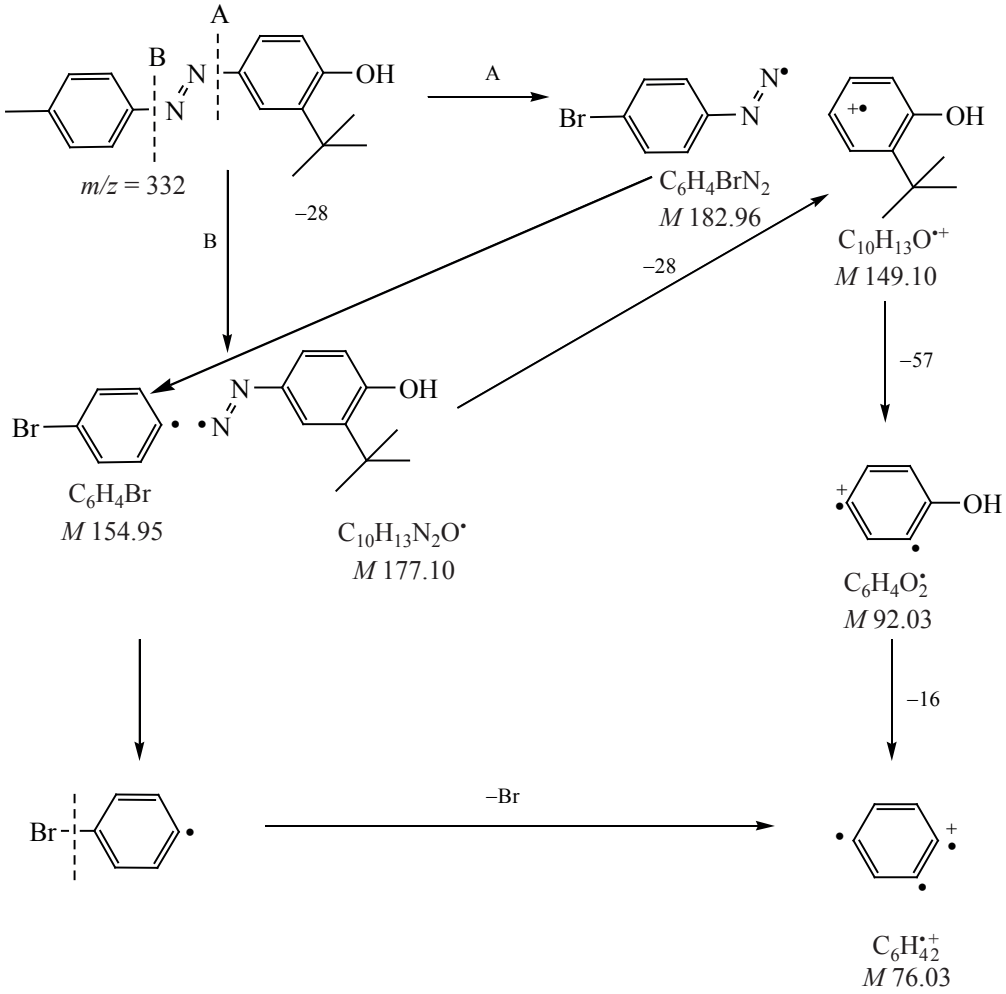


Схема 3. Пути фрагментации (**1b**).

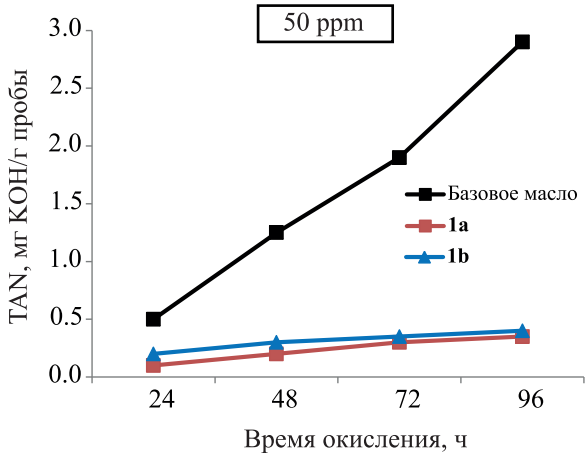


Рис. 3. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 50 ppm.

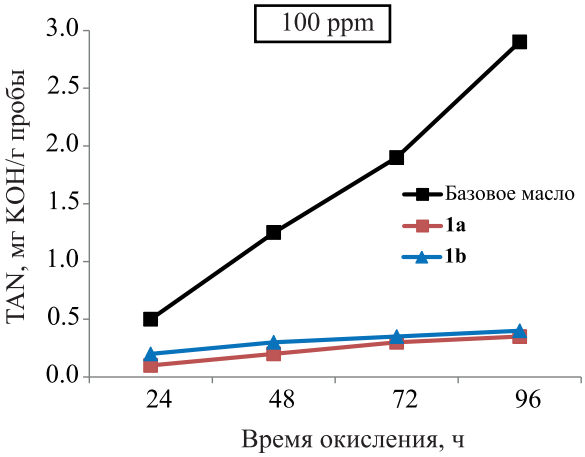


Рис. 4. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 100 ppm.

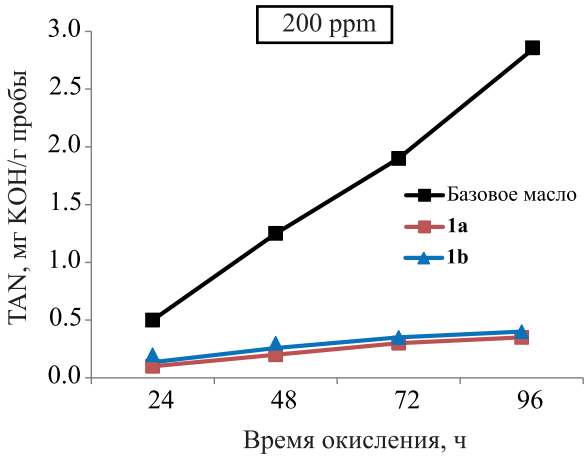


Рис. 5. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 200 ppm.

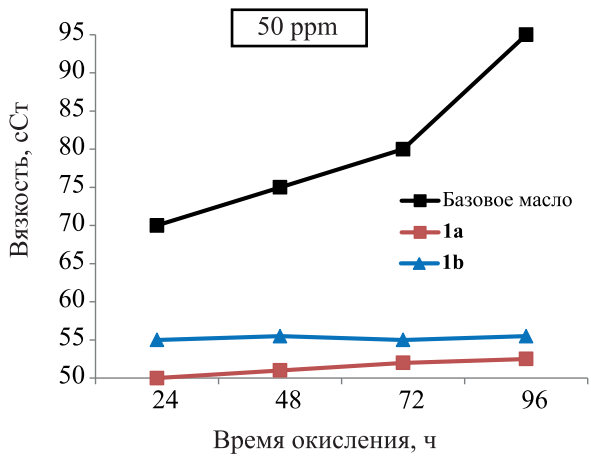


Рис. 6. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 50 ppm.

окисления, которые приводят к образованию пероксидов под воздействием тепла и воздуха. Эти пероксиды дополнительно реагируют с образованием спиртов, альдегидов и кетонов. Значение TAN увеличивается с образованием карбоновых кислот после продолжительного окисления. Образование карбонила является значительным и приводит к ухудшению качества смазочного масла в соответствии со схемой 4 [16].

Образование кислоты в смазочном масле вызывается целым рядом химических веществ. Эти кислотные компоненты обычно присутствуют в виде добавок или продуктов разложения, образующихся в процессе эксплуатации, таких как продукты окисления. Скорость, с которой изменяется значение TAN, более значима, чем само значение TAN. Быстрое повышение кислотного числа может быть связано с чрезмерным разложением или изменением содержания серы в топливе. Обычно скорость окисления, а также температурные эффекты постепенно увеличивают значение TAN. С повышением температуры увеличивается образование слабых органических кислот. Наличие кислых масел оказывает негативной воздействие на поверхность металла [17].

Значение TAN уменьшается с увеличением концентрации добавки (от 50 до 150 ppm) для обоих соединений. На схеме 5 показан соответствующий механизм поглощения свободных радикалов [17].

Оценка вязкости. Данные, представленные в табл. 7 и на рис. 6–8, представляют собой значения кинематической вязкости базового масла с добавками и без них.

Из табл. 7 видно, что после термического окисления базового масла его вязкость повышается.

Таблица 7. Изменение вязкости в зависимости от времени окисления и концентрации соединений **1a** и **1b**

Время, ч	Кинематическая вязкость при 40°C, сСт						
	Базовое масло	**1a**			**1b**		
		50 ppm	100 ppm	200 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
24	69.4	55.03	54.09	53.15	53.32	50.27	49.01
48	75.2	56.94	55.83	54.17	54.13	51.08	47.10
72	81.4	57.06	55.94	54.86	54.98	53.92	48.91
96	96.2	58.20	57.85	55.73	55.10	54.12	53.86

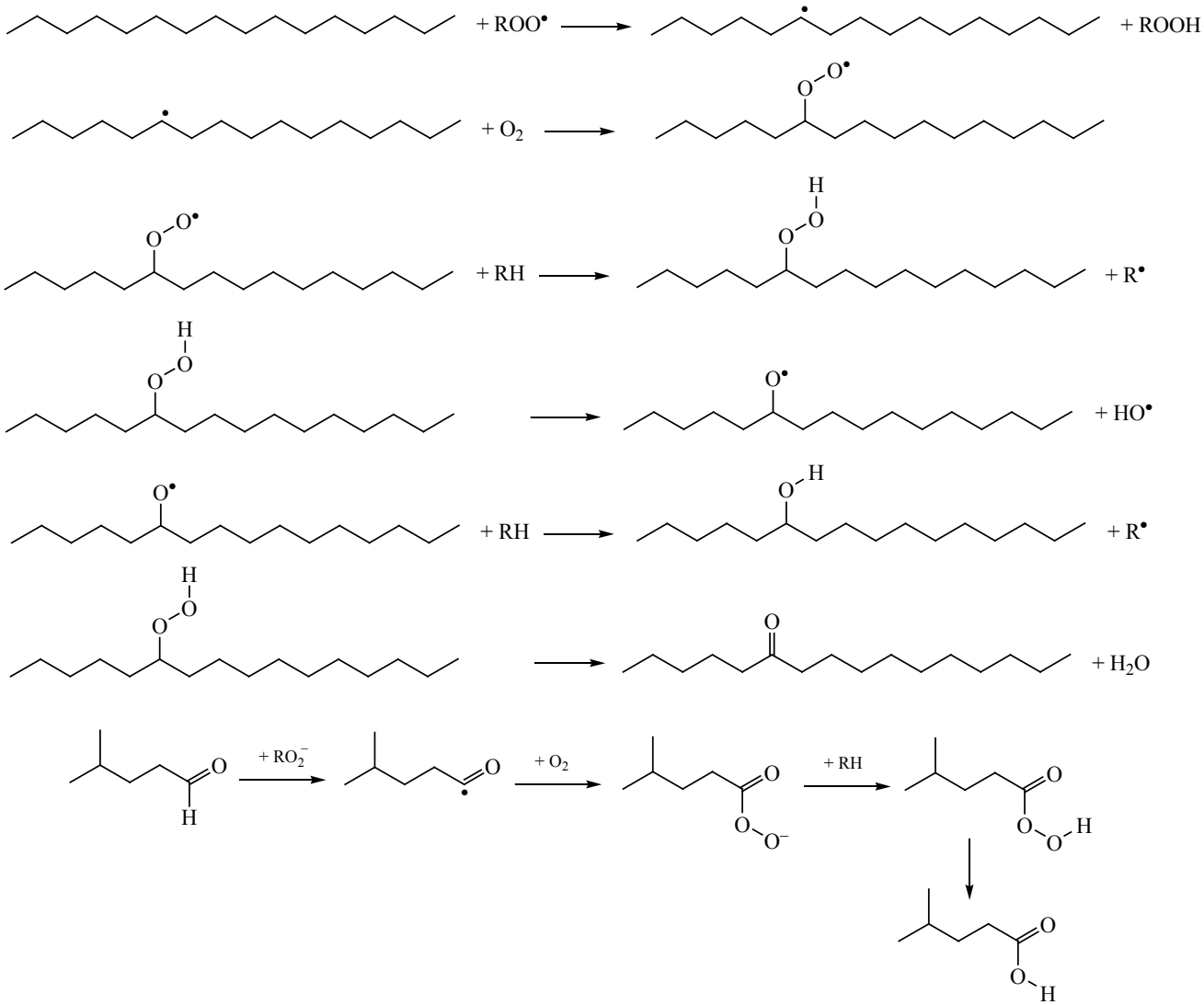


Схема 4. Окисление базового масла [16].

Продукты окисления масла можно разделить на нерастворимые и растворимые. Нерастворимые продукты окисления растворимы в горячем масле, но становятся нерастворимыми при охлаждении. Кроме того, из таблицы видно, что растворимые продукты окисления масла имеют молекулярную массу 550–1900. Нерастворимые продукты окисления масла со средней молекулярной массой более 1900 нерастворимы в масле даже при высоких температурах. После термического окисления базового масла в течение 96 ч в присутствии противоокислительной добавки **1a** вязкость увеличивается, но остается значительно ниже, чем у результатов без добавки. На схеме 6 продемонстрирован процесс образования продуктов окисления. В результате реакций между мономерами образуется димер, который начинает вступать в реакции при высоких температурах, образуя полимер и увеличивая вязкость. При добавлении противоокислительной добавки поглотитель радикалов предотвращает реакцию радикальных мономеров и, таким образом, предотвращает образование полимеров [17–19].

Квантово-химический расчет. Полученные квантово-химические параметры представляют собой энергию высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}), энергию низшей незанятой молекулярной орбитали (E_{LUMO}) и дипольный момент (μ).

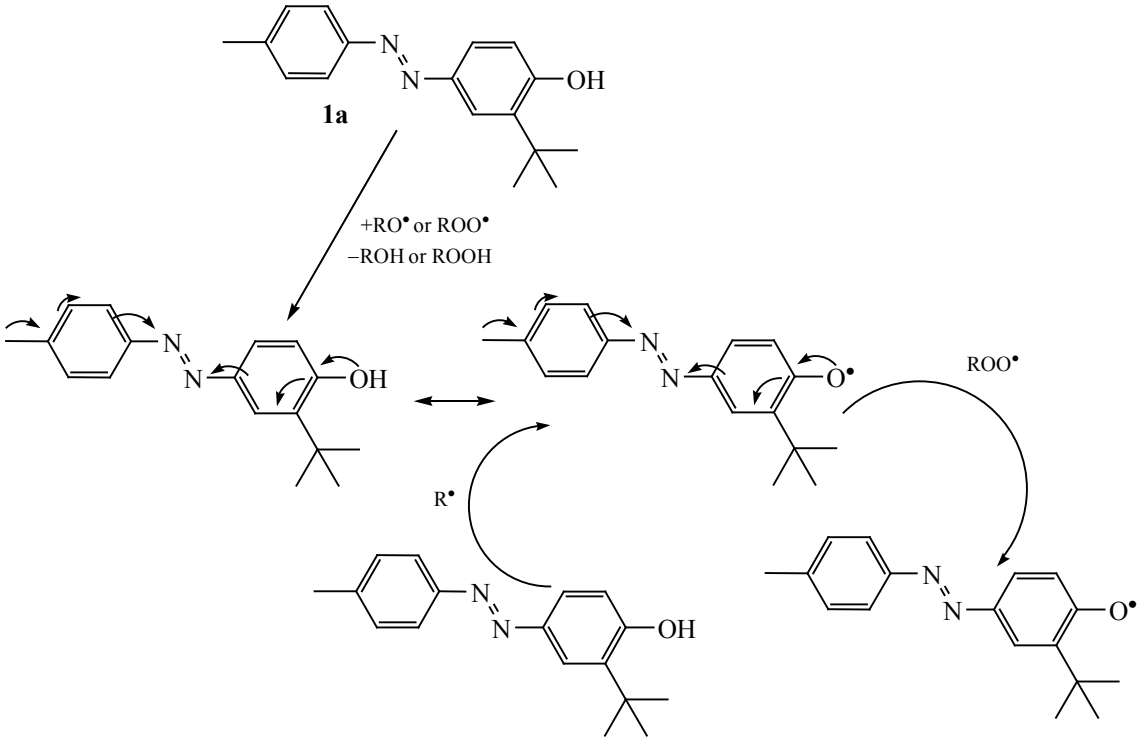


Схема 5. Возможный противоокислительный механизм соединения **1a**.

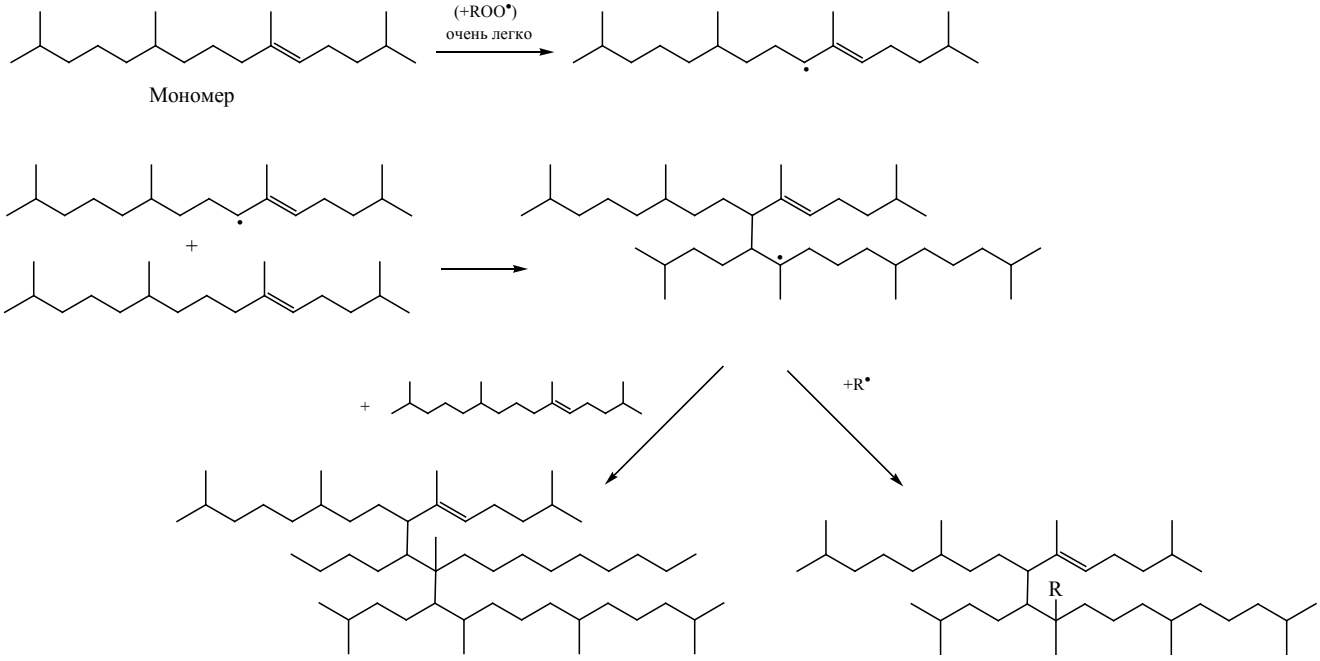


Схема 6. Полимеризация углеводорода [17].

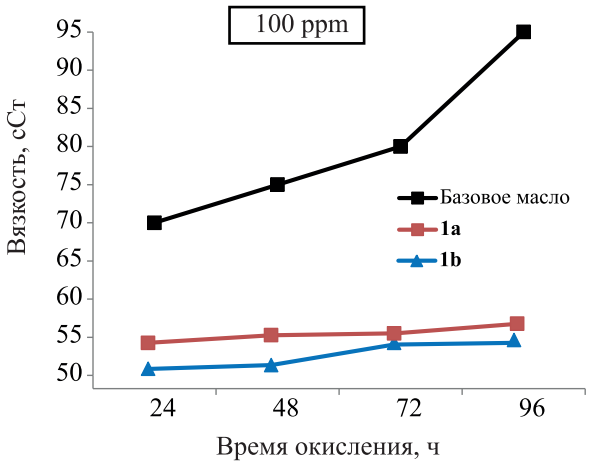


Рис. 7. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 100 ppm.

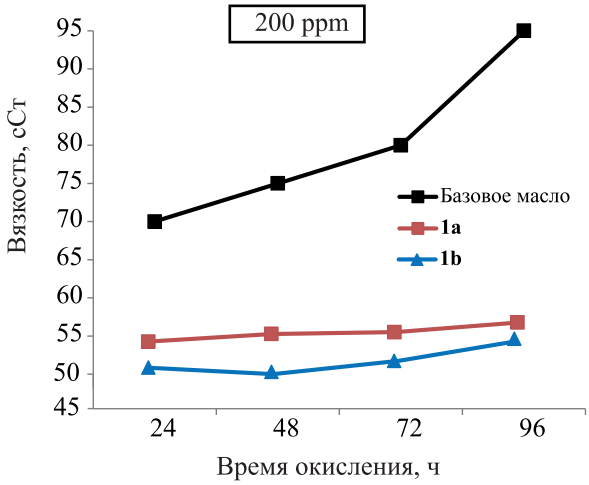


Рис. 8. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 200 ppm.

Некоторые другие расчетные параметры, такие как химическая жесткость (η), химическая мягкость (ε) и общая электроотрицательность (χ), были опубликованы ранее в работе [20].

Согласно теории граничных молекулярных орбиталей химической реакционной способности, переход электрона происходит при взаимодействии граничных орбиталей HOMO и LUMO реагирующих компонентов. Энергия HOMO напрямую связана с потенциалом ионизации и характеризует восприимчивость молекулы к атаке электрофила. Высокие значения E_{HOMO} могут указывать на тенденцию молекулы отдавать электроны соответствующим молекулам-акцепторам, т. е. молекулам с низкой энергией или пустой электронной орбиталью. Энергия LUMO напрямую связана со сродством с электроном и характеризует восприимчивость молекулы к атаке со стороны нуклеофила. Чем ниже значение E_{LUMO}, тем сильнее электроноакцепторная способность молекул [21].

Линейная зависимость между уровнем энергии HOMO и эффективностью указывает на то, что чем ниже значение E_{HOMO} (более отрицательное), тем выше способность молекулы принимать электроны. Прямо пропорционально выходу уменьшается E_{HOMO} и увеличиваются E_{LUMO} и ΔE. Стремление электронного облака к отрыву от своей первоначальной формы называется его поляризуемостью. Чем эффективнее молекулы удаляются из объема с образованием активной пленки, тем выше ее поляризуемость [22]. Эта расширенная область повышает легкость, с которой искажается облако электронов, что, в свою очередь, способствует поглощению. HOMO представляют собой зоны, в которых происходят электрофильные атаки [23], а LUMO – зоны атак со стороны ядер. E_{HOMO} – параметр, конкретно связанный с потенциалом ионизации, и его значение отражает чувствительность молекул органических веществ к электрофильным атакам. Для сравнения, E_{LUMO} является ме-

Таблица 8. Параметры DFT (дискретное преобразование Фурье), рассчитанные для синтезированных соединений **1a** и **1b**

Соединение	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	I	A	χ	η	Ω	ε	μ
1a	–0.2742	–0.1825	0.0917	0.2742	0.1825	0.2284	0.0459	0.5686	1.758	7.866
1b	–0.2093	–0.1009	0.1084	0.2093	0.1009	0.1551	0.0542	0.2214	4.516	5.153

Таблица 9. Суммарные атомные заряды по Малликену

Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов
C^1	−0.632	H^{21}	0.193	N^1	−0.175	H^{21}	0.228
C^2	0.211	H^{22}	0.193	C^2	0.190	H^{22}	0.206
C^3	−0.220	H^{23}	0.206	C^3	−0.295	H^{23}	0.235
C^4	−0.216	H^{24}	0.157	C^4	0.114	H^{24}	0.447
C^5	0.256	H^{25}	0.168	C^5	0.355	H^{25}	0.228
C^6	−0.214	H^{26}	0.185	C^6	−0.323	H^{26}	0.225
C^7	−0.214	H^{27}	0.157	C^7	−0.260	H^{27}	0.227
N^8	−0.209	H^{28}	0.182	O^8	−0.611	H^{28}	0.212
N^9	−0.201	H^{29}	0.159	C^9	−0.033	H^{29}	0.217
C^{10}	0.243	H^{30}	0.189	C^{10}	−0.698	H^{30}	0.254
C^{11}	−0.263	H^{31}	0.436	C^{11}	−0.664	H^{31}	0.212
C^{12}	0.129	H^{32}	0.178	C^{12}	−0.664	H^{32}	0.253
C^{13}	0.361	H^{33}	0.172	N^{13}	−0.186	H^{33}	0.217
C^{14}	−0.278	H^{34}	0.210	C^{14}	0.213	H^{34}	0.220
C^{15}	−0.227	H^{35}	0.178	C^{15}	−0.239	H^{35}	0.228
O^{16}	−0.629	H^{36}	0.210	C^{16}	−0.222	H^{36}	0.228
C^{17}	−0.051	H^{37}	0.172	C^{17}	0.260	H^{37}	0.237
C^{18}	−0.540	H^{38}	0.188	C^{18}	−0.217	–	–
C^{19}	−0.540	H^{39}	0.179	C^{19}	−0.243	–	–
C^{20}	−0.569	H^{40}	0.188	Br^{20}	−0.279	–	–

рой сродства электронов, и его значение отражает восприимчивость молекулы к нуклеофильным атакам. Для достижения этих параметров необходимо сначала оптимизировать молекулу геометрически, а затем определить эти параметры. На рис. 9 показаны распределения HOMO и LUMO. В табл. 8 приведены значения E_{HOMO} и E_{LUMO}, полученные для синтезированных соединений. Представленные результаты показывают, что значения перепада энергии ΔE находятся в диапазоне **1b** < **1a**. Это показатель реакционной способности органических соединений по отношению к более качественным поверхностям. Соединения с низкими значениями ΔE обычно называют мягкими соединениями, а соединения с высокими значениями ΔE – жесткими соединениями [24]. Фактически, мягкие соединения обладают большей химической активностью к поверхностным радикалам по сравнению с жесткими соединениями и легко отдают электроны поверхности [24]. Порядок этих производных: **1a**>**1b**, что соответствует порядку значений E_{HOMO} для максимальной эффективности в предположении, что способность поглощать добавки зависит не только от значений E_{HOMO}, но также от количества гетероатомов, распределения электронов, площади поверхности и липофильности.

Расчет атомных зарядов может быть получен из анализа популяции Малликена, и эти расчеты могут быть полезны для понимания молекулярных свойств органических соединений [25]. Распределение атомных зарядов по Малликену для синтезированных соединений представлено в табл. 9.

Заряды атомов по Малликену, рассчитанные для атомов каждого соединения, показывают, что атомы N и O обычно являются более электроотрицательными атомами, но O более отрицателен, чем N, в котором средние атомные заряды N равны –0.205 и –0.361, а средние атомные заряды O равны –0.629 и –0.611 для **1a** и **1b**, соответственно. Области с наибольшей электронной плотностью обычно являются местами, на которых электрофилы атакуют молекулу [26, 27], поэтому гетероатомы (атомы O и N), как правило, являются наиболее активными центрами в этих молекулах.

Таким образом, на основании наших теоретических и экспериментальных исследований показано,

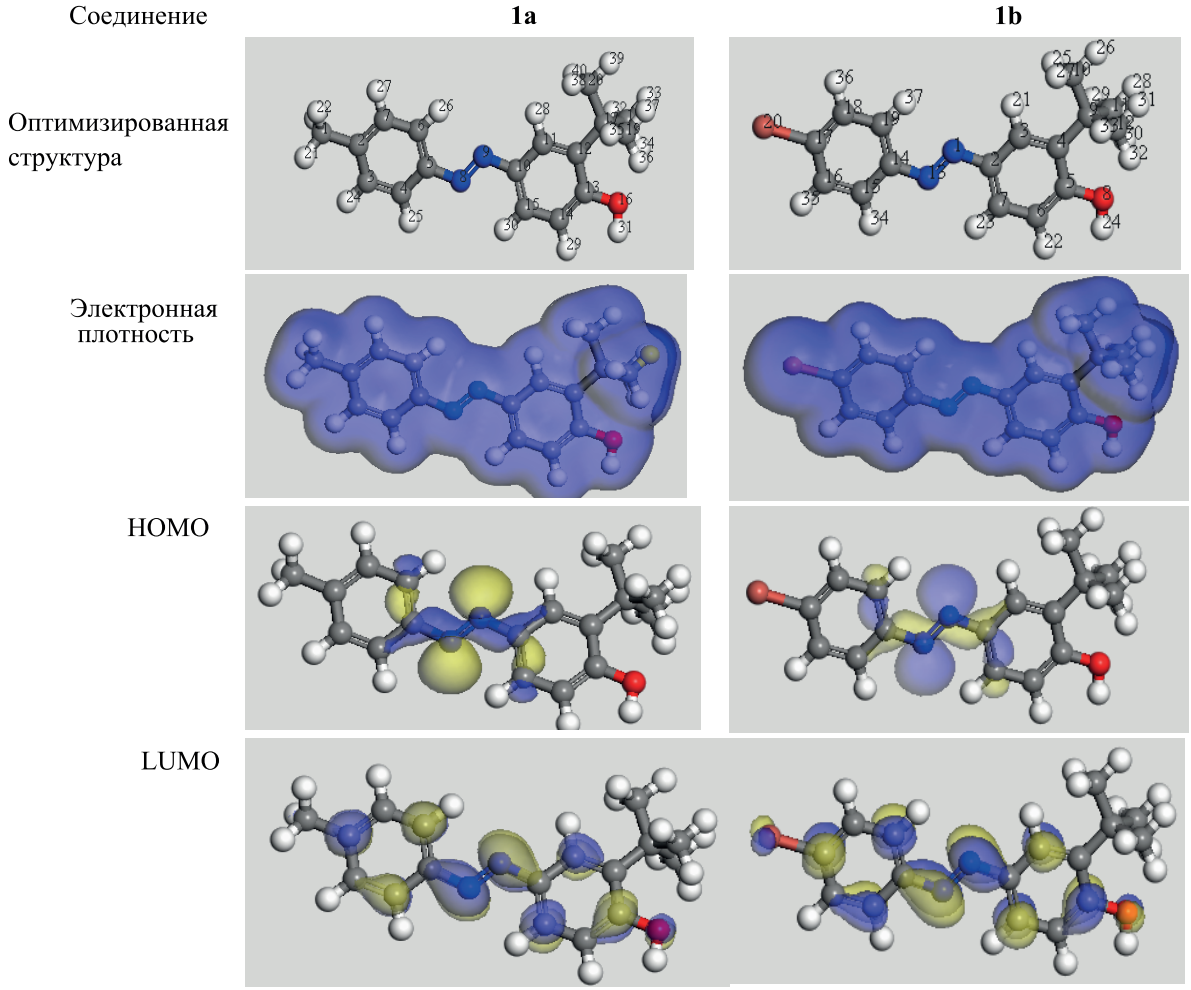


Рис. 9. Оптимизированная структура значений электронной плотности, HOMO и LUMO, полученных для синтезированных соединений. Цветовое обозначение химических элементов: белый = H, серый = C, синий = N и красный = O, светло-красный = Br.

что два синтезированных азосоединения оказались успешными противоокислительными добавками. Увеличение концентрации азосоединений снижает значение общего кислотного числа и вязкости базового масла. Концентрация 150 ppm была наиболее эффективной как для **1a**, так и для **1b**. Судя по значениям кислотного числа и вязкости, соединение **1a** является более успешной противоокислительной добавкой благодаря присутствию группы доноров.

По данным расчета электронных свойств электрофильность азогруппы в соединении **1a** выше, чем в **1b**. Соединение **1a** обладает высокой адсорбционной способностью на поверхности железа, сопровождающейся переносом электронов при взаимодействии железа с добавкой. Таким образом, соединение **1a** является наилучшим кандидатом для использования в качестве противоокислительной и противоизносной добавки к базовым маслам.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ashraf M. Ashmawy, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8006-7605

Maher I. Nessim, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5524-9151

W. I. El-Dougdoug, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4448-0064

Sayed K. Attia, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9693-6246

M.H. Aref, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8601-6895

M.H. Zidane, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3398-2699

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahmad I., Ullah J., Ishaq M., Khan H., Gul K., Siddiqui S., Ahmad W*. Monitoring of oxidation behavior in mineral base oil additized with biomass derived antioxidants using FT-IR spectroscopy // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 101089–101100. https://doi.org/10.1039/C5RA17753G
2. *Duangkaewmanee S., Petsom, A*. Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 266–271. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.028
3. *Dimitrov A., Yordanov D., Petkov P.* Obtained and investigation of the ecological film-forming anticorrosion oil compositions (FAOC), reducing oil consumption during exploitation // Pet. Coal. 2012. V. 54. P. 114–119.
4. *Igartua A., Nevshupa R., Fernandez X., Conte M., Zabala R., Bernaola J., Zabala P., Luther R., Rausch J.* Alternative eco-friendly lubes for clean two-stroke engines // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 727–736. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.01.019
5. *Nassar A.M., Ahmed N.S., Abdel-Hameed H.S., El-Kafrawy A.F*. Synthesis and utilization of non-metallic detergent/dispersant and antioxidant additives for lubricating engine oil // Tribol. Int. 2016. V. 93. P. 297–305. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.033
6. *Sharma V., Erdemir A., Aswath P.B*. An analytical study of tribofilms generated by the interaction of ashless antiwear additives with ZDDP using XANES and nano-indentation // Tribol. Int. 2015. V. 82. P. 43–57. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.019
7. *Esche C.K., Jr., Moore J.W*. Efficient method of producing lubricant detergent additives. U.S. Patent 5 370 803, 1994.
8. *Osman D.I., Nessim M.I., El-Bassoussi A.A.M., Ashmawy A.M*. Oxidation stability control of Egyptian base stock using some newly azophenols II // IOSR J. App. Chem. 2016. V. 9. P. 86–99. https://doi.org/10.9790/5736-0909028699
9. *Sezgin B., Tilki T., Karabacak Atay Ç., Dede B*. Comparative in vitro and DFT antioxidant studies of phenolic group substituted pyridine-based azo derivatives // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020. P. 1–12. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1863264
10. *Ashmawy A.M., Elnaggar E.M., Osman D.I., Nessim M.I.* Studies on the additive performance of AZO Phenol liquid crystal as antioxidant for base stocks // Elixir Int. J. 2016. Nov. P. 43637–43641.
11. *Gece G., Bilgiç S.* Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media // Corr. Sci. 2009. V. 51. P. 1876–1878. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.003
12. *Ashmawy A.M., Nessim M.I., Elnaggar E.M., Osman D.I.*, Preparation and evaluation of some novel liquid crystals as antioxidants // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2017. V. 643. P. 188–198. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1264240
13. *Rizk S.A., El-Naggar A.M., El-Badawy A.A*. Synthesis, spectroscopic characterization and computational chemical study of 5-cyano-2-thiouracil derivatives as potential antimicrobial agents // J. Mol. Struct. 2018. V. 1155. P. 720–733. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.066
14. *Heakal F.E., Attia S.K., Rizk S.A., Abou Essa M.A., Elkholy A.E*. Synthesis, characterization and computational chemical study of novel pyrazole derivatives as anticorrosion and antiscalant agents // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 714–724. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.006
15. *Ashmawy A.M., El-Sawy A.M., Ali A.A., El-Bahy S.M., Alahl A.A.S*. Oxidative stability performance of new azophenol derivatives as antioxidants in working fluids for high-temperature solar applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111282. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111282
16. *Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M*. Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 1. The stirred flow reactor technique and analysis of primary products from *n*-hexadecane autoxidation at 120–180°C // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7574–7584. https://doi.org/10.1021/ja00519a018
17. *Sajeeb A., Rajendrakumar P.K*. Tribological assessment of vegetable oil based CeO_2/CuO hybrid nanolubricant // Proc. Inst. Mech. Eng. Part J, J. Eng. Tribol. 2020. V. 234. P. 1940–1956. https://doi.org/10.1177/1350650119899208
18. *Miao C., Yu D., Huang L., Zhang S., Yu L., Zhang P*. Synthesis of 1,3,5-tris(phenylamino) benzene derivatives and experimental and theoretical investigations of their antioxidation mechanism // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1819–1826. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04295
19. *Tomohiko K., Tomomi H., Akira S*. Estimation of the oxidative deterioration of turbine oil using membrane patch

color // Adv. Tribol. 2020. V. 2020. P. 1708408. https://doi.org/10.1155/2020/1708408

20. *Umar B.A., Uzairu A., Shallangwa G.A*. Understanding inhibition of steel corrosion by some potent triazole derivatives of pyrimidine through density functional theory and molecular dynamics simulation studies // J. Turkish Chem. Soc. Sect. A. Chem. 2019. V. 6. P. 451–462. https://doi.org/10.18596/jotcsa.446084
21. *Khaled K.F., Amin M.A*. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 1964–1975. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.023
22. *El-Taib Heakal F., Rizk S.A., Elkholy A.E*. Characterization of newly synthesized pyrimidine derivatives for corrosion inhibition as inferred from computational chemical analysis // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 328–336. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.079
23. *Khaled K.F*. Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 6753–6763. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085
24. *Attia S.K., Elgendy A.T., Rizk S.A*. Efficient green synthesis of antioxidant azacoumarin dye bearing spiro-pyrrolidine for enhancing electro-optical properties of perovskite solar cells // J. Mol. Struct. 2019. V. 1184. P. 583–592. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.042
25. *Sivaraj G., Jayamani N., Siva V*. Structural, spectroscopic, physical properties and quantum chemical investigation on bromide salt of 4-dimethylaminopyridine NLO material for optoelectronic applications // J. Mol. Struct. 2020. V. 1216. I. 128242. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128242
26. *Khaled K.F*. Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 4345–4352. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.002
27. *Deyab M.A., Keera S.T., El Sabagh S.M*. Chlorhexidine digluconate as corrosion inhibitor for carbon steel dissolution in emulsified diesel fuel // Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 2592–2597. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.018