

УДК 546.46:47:56:77+547-327+547.395+542.943
<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.054>

Вплив комплексів $\text{MoO}_2(\text{VI})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Mg}(\text{II})$ з N -метилдеканогідроксамовою кислотою на термоокиснювальну стабільність біодизелю

Л. І. Коваль, В. І. Дзюба, В. І. Пехньо

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, Національна академія наук України,
пр. Палладіна, 32/34. Київ 03680, Україна, l_koval@ionc.kiev.ua*

Глобальні зміни клімату та катастрофічне забруднення навколишнього середовища обумовлюють неухильно зростаючий інтерес в світі до біо-базованих технічних рідин, зокрема, і до мастильних матеріалів. Для повної відповідності останніх сучасним екологічним вимогам, присадки, що вводять до їх складу, не повинні містити небезпечних для довкілля компонентів та забезпечувати при цьому максимальну термоокиснювальну стабільність мастила. Суттєвим недоліком діалкілдитіокарбаматів та діалкілдитіофосфатів цинку, що наразі широко використовуються як високоефективні поліфункціональні присадки, є вміст екотоксичних сірко- та фосфорорганічних складових. У зв'язку з цим перспективними можуть стати комплекси біометалів з гідроксамовими кислотами. В роботі представлені результати дослідження впливу координаційних сполук MoO_2L_2 , ZnL_2 , CuL_2 , MgL_2 з N -метилдеканогідроксамовою кислотою (HL) та сумішей MoO_2L_2 з трет-бутилкатехолом та 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (іонолом) на окиснення дистильованих метилових естерів жирних кислот соняшникової олії. Наведені методики синтезу та спектральні характеристики нових біс-гідроксаматних гомолептичних комплексів $\text{Mg}(\text{II})$ та $\text{Zn}(\text{II})$. Протиокисні властивості комплексів у складі модельних розчинів визначались методом поглинання кисню в герметичній системі при 110 °С. Встановлено, що комплекс магнію не впливає на окиснення субстрату, комплекс міді в умовах експерименту розкладається до металевої міді, яка є промотором окиснення. Комплекси цинку і молібдену проявляють властивості антиоксидантів. Показано, що ефективним співкомпонентом для MoO_2L_2 є іонол, але ефекту синергізму при цьому не виявлено. З урахуванням високих трибологічних характеристик комплекс MoO_2L_2 є перспективним прототипом для розробки поліфункціональної екобезпечної присадки до товарних мастильних композицій на основі біодизелю.

Ключові слова: біс-гідроксаматні комплекси, магній, цинк, молібден, мідь, біодизель, метилові естери жирних кислот, антиоксиданти, мастильні композиції.

Вступ

Глобальні зміни клімату та катастрофічне забруднення навколишнього середовища обумовлюють неухильно зростаючий інтерес в світі до екологічно-чистих технологій та матеріалів. Зокрема, це стосується і мастильних олів, базованих на відновлюваній рослинній сировині (біодизелі) [1]. Порівняно з нафто- продуктами біодизель, як продукт переробки рослинних олій, має суттєві екологічні переваги: не містить токсичних речовин, має високий ступінь біологічного розкладу за відносно короткий період, крім того при використанні біодизелю суттєво зменшується емісія в атмосферу всіх шкідливих речовин, і зокрема парникових газів (біомаса є CO_2 нейтральною). Крім того, біодизель, має відмінні трибологічні характеристики [2], особливо, це стосується продуктів переестерефікації метилових (етилових) естерів жирних кислот триметилол-

пропаном [3]. В зв'язку з цим використання біодизелю в провідних країнах світу неухильно зростає, всупереч різним економічним чинникам. Виробництво та використання паливно-мастильних матеріалів з біодизелю є важливим і для України в контексті стратегічного курсу до енерго-незалежності та кліматично нейтральної економіки [4], а також з урахуванням великого потенціалу доступної для переробки біомаси та нагальної потреби покращення стану довкілля [5].

Ключовим моментом у розробці та впровадженні біо-базованих мастильних матеріалів, що схильні до окиснення та полімеризації за рахунок фрагментів ненасичених жирних кислот, є введення ефективних додатків-антиоксидантів з широким спектром інших хімотологічних властивостей [1]. Серед широкого кола інгібіторів окиснення викликають увагу металокомплексні антиоксиданти, для яких можливий багаторазовий

обрив ланцюгів окиснення на одній молекулі інгібітора (каталіз) [6]. Сполуки металів з органічними лігандами як інгібітори окиснення характеризуються високою ефективністю при малих робочих концентраціях (0,01-0,5% мас.), малою витратою їх у ході інгібування окиснення і здатністю розкладати гідроперокси до молекулярних продуктів [7]. Крім того, координаційні сполуки у складі базових олив мінерального та біологічного походження можуть виступати як поліфункціональні добавки, тобто проявляють протиокисні, антифрикційні, протизношувальні, протирадіаційні, бактеріцидні та інші властивості [8].

Ефективність металокомплексних антиоксидантів обумовлюється природою центрального атома, електронними та стеричними властивостями замісників у лігандах, стереохімією координаційного вузла, полярністю середовища у рідинно-фазних реакціях, будовою та окисно-відновлювальними властивостями пероксильних радикалів, що є носіями ланцюгів окиснення [9].

За літературними даними [10] антиоксидантна ефективність комплексів, які містять у координаційній сфері атоми сірки та азоту, суттєво вища за комплекси з атомами кисню у координаційному оточенні: $M[S,S]_2$ j $M[O,N]_2$ j $M[O,O]_2$. Так, металокомплекси на основі диалкілдитіофосфатів та диалкілдитіокарбаматів проявляють високу антиоксидантну активність у складі олив на мінеральній та рослинній основах [11]. Наприклад, для дитіофосфатів $[(RO)_2P(S)S]_2M$ в складі мінеральної оливи наводиться такий ряд зменшення протиокисної ефективності [10]: Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Ba, Ca. Диалкілдитіокарбамати та диалкілдитіо фосфати цинку широко застосовуються як інгібітори окиснення в технічних оливах. Крім антиоксидантної активності останні, проявляють також суттєву протизношувальну та антикорозійну дію і тому застосовуються як поліфункціональні добавки, зокрема, диалкілдитіофосфат цинку $(Zn(DDTP))_2$ був запатентований ще в 1944 р [12]. Суттєвим недоліком цих сполук є їх екотоксичність, внаслідок присутності фосфор- та сіркоорганічних фрагментів. У відповідності до сучасних жорстких екологічних вимог добавки до біо-базованих олив не повинні містити компонентів, потенційно небезпечних для довкілля [13]. У зв'язку з цим, з позицій біоміметичного підходу [14], перспективними є комплекси біометалів (Mo, Cu, Zn, Mg та інш.) з гідроксамовими кислотами, що модифіковані масивними алкільними замісниками для забезпечення високої розчинності (ліпофільності) в естерних органічних середовищах.

Як відомо, гідроксамові кислоти є пастками короткоживучих радикалів [15]. Ймовірно, металохелати на їх основі здатні гальмувати аутоокиснення органічних субстратів в реакціях, локалізованих як на ліганді, так і на центральному атомі (у випадку перехідних металів) [6]. Так, відомий промисловий додаток ІМ-28 на основі комплексу нікелю з гідроксамовими кислотами (NiL'_2), що застосовується у складі мастил (внаслідок обмеженої розчинності в базових оливах), за трибологічною і протиокисною ефективністю перевищує $Zn(DDTP)_2$ [16]. Таким чином, для комплексів з N-метилдеканогідроксамовою кислотою також можна очікувати антиоксидантної активності.

У наших попередніх дослідженнях було показано, що комплекси Mo(VI), Cu(II) та Mg(II) з гідроксамовими кислотами у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату проявляють властивості ефективних мастильних додатків. Окрім високих протизношувальних та антифрикційних властивостей, комплекси-додатки активно впливають на мікроструктуру та склад тертьових поверхонь, внаслідок проникнення їх елементів як легувальних домішок вглиб металевої матриці тіл тертя [17, 18]. Метою даного повідомлення є дослідження впливу N-метилдеканогідроксамової $C_9H_{19}CON(CH_3)OH$ кислоти (HL), комплексів MgL_2 , CuL_2 , ZnL_2 , MoO_2L_2 на її основі та сумішей MoO_2L_2 з трет-бутилкateхолом та 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (іонолом) на термоокиснювальну стабільність дистильованих метилових естерів жирних кислот соняшникової олії та оцінка вказаних комплексів як потенційних поліфункціональних додатків до біомастильних композицій.

Експериментальна частина

Для синтезу комплексів використовували: толуол, диметилформамід (ДМФА), хлороформ, гексан, безводний $MgCl_2$, молекулярні сита 4 Å фірми Merck, триетиламін (чистота $\geq 99,5\%$), диетилцинк (1 М розчин в гексані) фірми Sigma-Aldrich, ZnO („хч“) від НВФ "Синбиас". N-метилдеканогідроксамову кислоту. Комплекси молибдену MoO_2L_2 та міді CuL_2 синтезували за методиками, що описані відповідно в [19] та [20].

Синтез біс(N-метилдеканогідроксамато)магнію(II).

До розчину проліганду (HL) (4,0 г, 0,02 моль) та триетиламіну (2,02 г, 0,02 моль) в сухому ДМФА при інтенсивному перемішуванні в атмосфері аргону по краплям додавали розчин хлориду магнію (0,95 г, 0,01 моль) в сухому ДМФА. Загрузку вихідних реагентів і реакцію проводили в повній ізоляції від атмосферної вологи. Далі

реакційну суміш перемішували ще 3 години і залишали на 8 годин. Потім відфільтровували об'ємний білий осад цільового продукту та $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ (твердий залишок після випарювання фільтрату у вакуумі 25 гПа відсутній). $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ видаляли шляхом інтенсивного перемішування з дистильованою водою. Кінцевий продукт сушили у вакуумі 12 Па при 60 °С протягом 2 год. Вихід 87 %. $T_{пл}$ 194-196 °С. Аналіз: розраховано для $C_{22}H_{44}N_2O_4Mg$ (MW 424.90) (%): С, 62,19; Н, 10,44, N, 6,59; знайдено (%): С, 62,34; Н, 10,38, N, 6,50; ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 2963, 2925, 2854, 1617(м), 1537, 1515, 1502, 1488, 1464, 1429, 1376, 1230, 1201, 1144, 1117, 1099, 1069, 1053, 985, 965, 872, 799, 762, 729, 711, 641, 592, 501, 479, 446, 407. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °С, TMC), δ , м.ч.: 3,37 м (3H) (N- CH_3), 2,20 м (2H) (β - CH_2), 1,55 м (2H) (γ - CH_2), 1,25 м (12H) ($(CH_2)_6$), 0,88 т (3H) (CH_3).

Синтез біс(N-метилдеканогідроксамато) цинку(II).

Метод 1. Наважку ZnO (0,005 моль, 0,407 г) розчиняли в розбавленій соляній кислоті (5 мл 2 М HCl та 35 мл дистильованої води), мутнуватий розчин фільтрували. До одержаного прозорого фільтрату (40 мл) додавали розчин 0,01 моль (2,01 г) вихідної гідроксамової кислоти в 40 мл етанолу. До одержаної гомогенної маси (рН 1,67) при інтенсивному перемішуванні та контролі рН по краплях додавали 15%-ий розчин NaOH до значень рН 5,45. Реакційну суміш перемішували протягом 1 год. (значення рН протягом цього часу не змінюється), осад, що при цьому утворюється, відфільтровували, промивали на фільтрі декілька разів сумішшю етанол/вода (1/1), кристалізували з етанолу при 5 °С, сушили на повітрі. Вихід: 1,90 г, 82 %. $T_{пл}$ 174-175 °С. Аналіз: розраховано для $C_{22}H_{44}N_2O_4Zn$ (MW 465.98) (%): С, 56,70; Н, 9,52; N, 6,01; знайдено (%): С, 56,85; Н, 9,46, N, 5,93; ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 2962, 2925, 2852, 1621, 1484, 1461, 1427, 1377, 1225, 1144, 1117, 1099, 1062, 981, 960, 876, 795, 727, 712, 635, 588, 501, 478, 415, 387, 364. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °С, TMC), δ , м.ч.: 3,43 (3H) (N- CH_3), 2,31 м (2H) (β - CH_2), 1,61 м (2H) (γ - CH_2), 1,25 м (12H) ($(CH_2)_6$), 0,88 т (3H) (CH_3).

Метод 2. До розчину свіжоперегнаного проліганду (0,005 моль, 1,0 г) в 100 мл свіжоперегнаного над Na толуолу в струмі аргону, при -10 °С та інтенсивному перемішуванні додавали по краплях 2,5 мл 1М розчину в гексані $Zn(C_2H_5)_2$ (0,0025 моль). Всі операції здійснювали з використанням прийомів, що застосовуються в синтезах літійорганічних сполук [21]. Після завершення додавання диетилцинку, реакційну суміш перемішували в струмі аргону при поступовому самовільному нагріві охолоджуючої бані до кімнатної температури (+16 °С), залишали

на 12-14 годин. Продукт виділяли кристалізацією з реакційної суміші при -5 °С після попереднього видалення частини розчинника у вакуумі, в декілька стадій. Осад на фільтрі промивали трьома порціями гексану, сушили на повітрі, кристалізували з толуолу при 5 °С. Вихід: 0,95 г 92%. Сполуку ідентифікували по температурі плавлення, а також порівнюючи ІЧ-спектри зразків, одержаних за методиками 1 і 2.

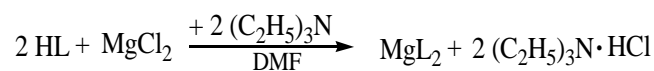
Елементний аналіз проводили на аналізаторі CARLO ERBA 1106. ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr в області 4000-400 cm^{-1} на спектрометрі «Specord M-80», що оснащений IBM-сумісною операційною системою. 1H ЯМР-спектри реєстрували в розчинах $CDCl_3$ на приладі BRUKER AVANCE 400 при 400 МГц, 25 °С, внутрішній стандарт - TMC.

Дослідження протиокисних властивостей синтезованих комплексів проводили за методом [22, 23], що полягає у визначенні індукційного періоду окиснення органічного субстрату в герметичній системі в умовах прискореного окиснення. Умови експериментів: окиснювальний субстрат – дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії (МЕЖКС), окисник – кисень газоподібний (99,7% O_2), температура 110 °С, концентрації досліджуваних сполук-антиоксидантів складала 0,01 та 0,001 моль/л субстрату; при дослідженні сумішей MoO_2L_2 з органічними антиоксидантами концентрація комплексу складала 6×10^{-4} та 12×10^{-4} моль/л, концентрації *трет*-бутилкатехолу та іонолу – 6×10^{-4} моль/л субстрату. Зразки для експериментів готували шляхом змішування розрахованих об'ємів окиснювального субстрату та метанольних чи толуольних розчинів досліджуваних сполук-антиоксидантів точної концентрації з подальшим видаленням органічного розчинника у вакуумі. В ідентичних умовах проводили два послідовні вимірювання.

Результати та їх обговорення

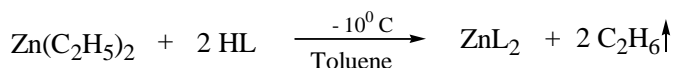
В літературі відсутні дані стосовно синтезу біс-гідроксаматних гомолептичних комплексів Mg(II) та Zn(II), отже актуальною є розробка методів синтезу останніх.

Комплекс MgL_2 синтезували в сухих умовах з використанням безводної солі у відповідності до схеми:

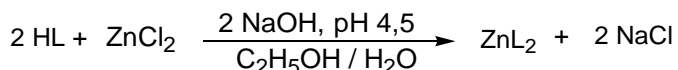


Комплекс ZnL_2 також синтезували в умовах ізоляції від атмосферної вологи з використанням металоорганічного прекурсору – диетилцинку. Єдиним побічним продуктом реакції у даному

випадку є етан, що легко видаляється із зони реакції:



Крім того, комплекс цинку синтезували альтернативним методом, у водно-спиртовому середовищі при контролі рН за схемою:



Одержання продуктів одного складу різними методами - зустрічний синтез є одним з доказів хімічної будови синтезованих комплексів. На відміну від ZnL_2 комплекс магнію у водно-спиртовому середовищі отримати не вдалось.

Дані ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії підтверджують утворення комплексів MgL_2 та ZnL_2 . У високочастотній області спектра при комплексоутворенні зникає характеристична смуга валентних коливань групи (ОН) (3141 cm^{-1}). Частоти коливань пов'язаних з металом груп (С-О) майже не відрізняються від частоти коливання групи (С=О) вільної гідроксимої кислоти. Суттєво зміщується при комплексоутворенні у низькочастотну область спектра мультиплет при 1490 cm^{-1} і проявляється в ІЧ-спектрах комплексів близько 1450 cm^{-1} .

Хімічні зсуви сигналів протонів та їх інтегральні інтенсивності в ^1H ЯМР-спектрах підтверджують очікувану будову метало-комплексів. При цьому у спектрах комплексів відсутній сигнал ОН протону (8,52 м.ч.) незакомплексованого проліганду. Порівняно з вільним пролігандом спостерігається зміщення резонансних сигналів протонів метильної групи, що пов'язана з атомом азоту у слабке поле на 0,08 та 0,02 м.ч. відповідно для ZnL_2 та MgL_2 . Сигнали протонів груп $\beta\text{-CH}_2$ та $\gamma\text{-CH}_2$ зміщуються у сильне поле, причому в більшій мірі в спектрі магнієвого комплексу. Спектральні характеристики N-метилдеканогідроксимої кислоти, комплексів молібдену MoO_2L_2 та міді CuL_2 наведено в [19] та [20].

Оптимальним субстратом для оцінки протиокисних властивостей потенційних металокомплексних антиоксидантів для олів на рослинній сировині є дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії, що не містять природних антиоксидантів. Основними характеристиками МЕЖКС як субстрату для аналітичних вимірювань є жирнокислотний склад (вміст метиллінолеату більше 50%) [23] та

перекисне число (ПЧ). Дистильовані МЕЖКС схильні до швидкого окиснення, внаслідок відсутності природних антиоксидантів, в зв'язку з цим всі маніпуляції з МЕЖКС необхідно проводити в атмосфері аргону так, як при роботах з літійорганічними сполуками [21]. Нами встановлено, що при періодичному використанні субстрату протягом трьох місяців ПЧ не перевищує значення 4,0 ммоль ($\frac{1}{2}\text{O}$)/кг (визначення проводили у відповідності до стандарту AOCS Official Method Cd 8 53 (Peroxide Value Acetic Acid-Chloroform Method)). Таким чином, надійна ізоляція від кисню та вологи повітря на стадії дистиляції, зберігання та відбору доз субстрату гарантує його придатність, що показано нами на прикладі *трет*-бутилкатехолу, та диетилдитіокарбамату цинку [23].

Вплив HL та комплексів MgL_2 , CuL_2 , ZnL_2 , MoO_2L_2 на її основі на окиснення дистильованих МЕЖКС показано на рис. 1. У всіх випадках на кінетичних кривих окиснення субстрату відсутній період індукції, але при цьому суттєво відрізняється період часу τ , за який в герметичній системі падіння тиску кисню досягає значення 300 гПа. Окиснення технічних продуктів на основі органічних речовин, зокрема мастильних матеріалів, при наявності додатків-антиоксидантів часто відбувається без індукційного періоду, при цьому такі продукти виявляються найбільш стійкими в умовах стандартних випробувань [3].

Порівняння кривих окиснення субстрату з додатками та без них (рис. 1 крива 1) вказує на антиоксидантну активність HL та комплексів цинку і молібдену (криві 6, 5 і 4 відповідно). Найбільше значення τ має для HL (110 хв), для додатків ZnL_2 та MoO_2L_2 складає 89 і 54 хв відповідно. Комплекс магнію не впливає на окиснення субстрату. Комплекс CuL_2 в умовах експерименту розкладається з утворенням металічної міді, яка є промотором окиснення [24].

Каталіз обриву ланцюгів окиснення координаційними сполуками можливий у ряді випадків при спільному введенні до композиції, що стабілізується, співкомпонентів - органічних інгібіторів окиснення [6]. В якості означених були обрані *трет*-бутилкатехол та 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (іонол). Іонол - поширений антиоксидант фенольного типу, що застосовується в виробництві харчових продуктів (харчова добавка Е 321), деяких лікарських засобів, технічних олів, пластмас та ін. Вплив іонолу на окиснення МЕЖКС наведено на рис. 2.

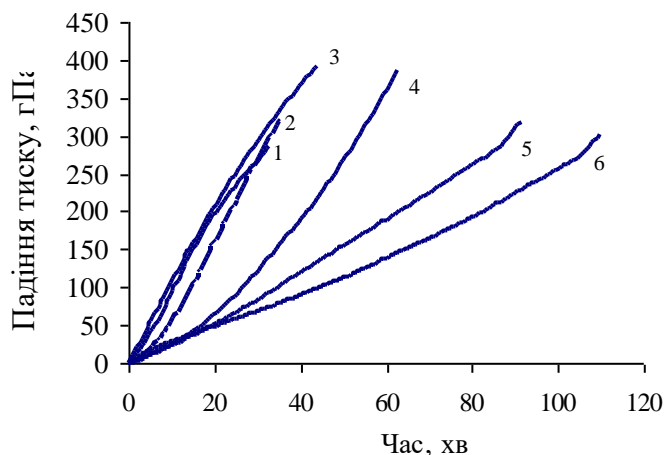


Рис. 1. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії (1 - без додатків, 2 - MgL_2 , 3 - CuL_2 , 4 - MoO_2L_2 , 5 - ZnL_2 , 6 - NL , концентрація додатків 0,01 моль/л).

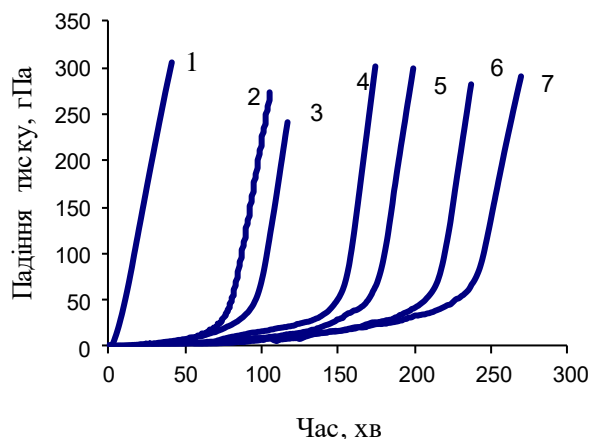
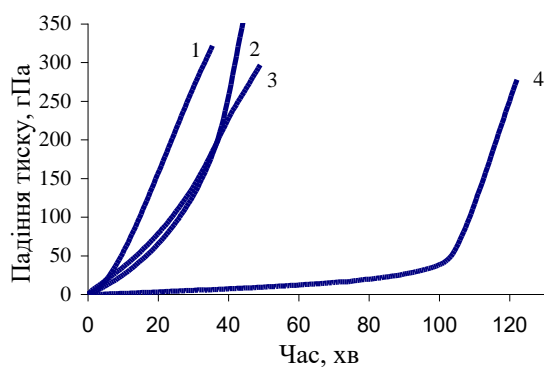


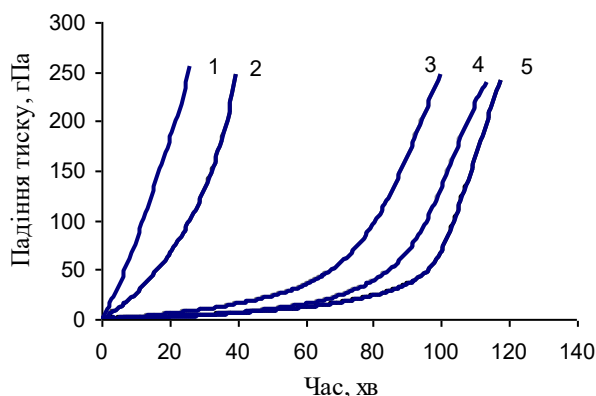
Рис. 2. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії в присутності іонолу, моль/л (1 – 0,0; 2– $3,1 \times 10^{-4}$; 3– $6,1 \times 10^{-4}$; 4– $9,2 \times 10^{-4}$; 5– $12,2 \times 10^{-4}$; 6– $15,3 \times 10^{-4}$; 7– $18,3 \times 10^{-4}$).

Неочікувані результати було одержано при окисненні МЕЖКС в присутності суміші MoO_2L_2 з *трет*-бутилкатехолом. Окиснення МЕЖКС в присутності *трет*-бутилкатехолу відбувається з чітким періодом індукції (рис. 3а крива 4). При спільному введенні MoO_2L_2 і *трет*-бутилкатехолу кінетична крива окиснення субстрату (рис. 3а крива 3) більш подібна до такої, як для композиції

з додатком MoO_2L_2 (рис. 3а крива 2), але має більший нахил і відповідно більше значення τ . Ймовірно, *трет*-бутилкатехол, що містить дві хелатуючі групи OH , в умовах експерименту вступає в обміннолігандні процеси з утворенням малоактивних молібденвмісних комплексів.



а



б

Рис. 3. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії в присутності суміші додатків (а): MoO_2L_2 / *трет*-бутилкатехол (1 – без додатків, 2 – MoO_2L_2 , 3 – MoO_2L_2 / *трет*-бутилкатехол (1/1), 4 – *трет*-бутилкатехол); (б): MoO_2L_2 / іонол (1 – без додатків, 2 - MoO_2L_2 , 3 та 4 - MoO_2L_2 / іонол (2/1) та (1/1), 5 – іонол).

На відміну від цього на кінетичних кривих окиснення МЕЖКС в присутності суміші комплексу молібдену MoO_2L_2 та іонолу присутній чітко виражений період індукції (рис. 3 б криві 3, 4). Значення останнього при введенні комплексу дещо зменшується порівняно з чистим іонолом

(рис. 3 б крива 5), причому в більшій мірі при підвищенні концентрації MoO_2L_2 . Проте, термоокиснювальна стабільність зазначених модельних композицій у всіх випадках є досить високою. Незважаючи на те, що ефекту синергізма в даному випадку не спостерігається, ці дані є

позитивними тому, що: комплекс молібдену як додаток покращує протиокисні властивості МЕЖКС, а в присутності іонолу суттєво підвищує їх стійкість до окиснення.

Висновки

Однією із головних вимог до технічних олиф на основі біодизелю є їх максимальна термоокиснювальна стабільність [25]. Отже, компоненти, що вводяться до складу таких композицій повинні підвищувати, або принаймні не впливати на їх стійкість до окиснення. Результати даної роботи показали, що серед досліджених комплексів цим вимогам відповідають сполуки магнію, цинку і молібдену, останні проявляють активність як антиоксиданти. З урахуванням високих трибологічних характеристик комплекс MoO_2L_2 є перспективним прототипом для розробки додатку до товарних мастильних композицій на основі рослинної сировини, ефективним співкомпонентом для нього є іонол. Результати досліджень, представлених у цій статті, свідчать про потужний потенціал хімії координаційних сполук для створення сучасних екологічно безпечних біо-базованих мастильних матеріалів.

Література

1. Fox N.J., Stachowiak G.W. Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation. *Tribology International*. 2007. **40**. 1035–1046.
2. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Champaign. Illinois. 2005. 286 p.
3. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, Международные стандарты. Химия. Москва. 1988. 487 с.
4. Концепція «зеленого» енергетичного переходу України до 2050 року. Офіційний портал Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України. URL: <https://mepr.gov.ua/news/34424.html> (дата перегляду документу: 26.05.2021).
5. Гелетука Г.Г., Железная Т.А., Кучерук П.П., Олейник Е.Н., Трибой А.В. Биоэнергетика в Украине: Современное состояние и перспективы развития. Часть 1. *Пром. теплотехника*. 2015. **37**(2). 68-76.
6. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Комплексы переходных металлов в катализе обрыва цепей окисления. *Коорд. Химия*. 1983. **9**(9). 1155–1181.
7. Ковтун Г.О., Суховеев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю. *Укр. хім. журн.*. 2000. **66**(9). 22–27.
8. Флоров В.И. Стереохимические аспекты антиокислительного действия металлокомплексов из фенольных оснований Манниха. *Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2009. **2**. 144–165.
9. Божко О.О., Качковський О.Д., Калашникова Л.Є., Година Д.М., Каменєва Т.М., Шелудько Є.В., Полункін Є.В. Ініційоване окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну у присутності металокомплексів. Кінетика та квантово-хімічне моделювання. *Каталіз та нафтохімія*. 2018. № 27. 25-33.
10. Суховеев В.В., Ковтун Г.О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолу-3: антиокиснювальна ефективність. *Каталіз та нафтохімія*. 2001. № 8. 1-10.
11. Sharma V.K., Perez J. M., Erhan S.Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. *Energy & Fuels*. 2007. **21**. 2408-2414.
12. Nicholls M. A., Than Do, Norton P.R., Kasrai M., Bancroft G.M. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*. 2005. **38**. 15-39.
13. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids (EM 1110-2-1424). Publ. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington, DC 20314-1000, 1999. 198 p.
<https://www.cedengineering.com/userfiles/Lubricants%20and%20Hydraulic%20Fluids.pdf>.
14. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2006. **87**. 157–166.
15. Green E.S.R., Evans H., Rice-Evans P., Davies M.J., Salah N., Rice-Evans C. The efficacy of monohydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates. *Biochemical Pharmacology*. 1993. **45** (2). 357–366.
16. Патент RU 2034909. Российская Федерация. Алексеев Н.М., Кузьмин Н.Н., Шувалова Е.А., Павлов И.В., Луцкович Л.Т., Муравьева Т.И., Саркисянц Н.Р., Терновая Т.В., Миронюк Г.И. Пластичная смазка. 1995.
17. Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Пехньо В.І., Міщук О.О. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до еко-безпечних мастильних композицій. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. **6**(1). 147–164.
18. Міщук О.О., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І. Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоєфективних змащувальних додатків нового покоління, в аспектах механохімії сталеві поверхні. *Допов. Нац акад. наук Укр.*, 2020. **6**. 83-91.
19. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo

20. -molybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*, 2010. **29**. 2900–2906.
21. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*, 2020. **180**. 114421.
22. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений, пер. с англ. Мир, Москва, 1991. 184 с.
23. Dzyuba V.I., Koval L.I., Pekhnyo V.I. An accessible method for the evaluation of the thermo-oxidative stability of organic substrates based on vegetable oils. *Thermochimica Acta*, 2016. **632**. 91–93.
24. Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І. Новий метод оцінювання активності анти-оксидантів (спосіб і субстрат). *Каталіз та нафтохімія*, 2015. № 24. 65–69.
25. Jain S., Sharma M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**. 667–678.
26. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Коновалов С.В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Каталіз та нафтохімія*, 2018. № 27. 1-18.
27. structure with efficiency. *Ukrainian Chemical Journal*. 2000. **66**(9). 22–27. [In Ukrainian].
8. Frolov V.I. Stereochemical aspects of the antioxidant action of metal complexes from Mannich phenolic bases. *Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*. 2009. **2**. 144–165. [In Russian].
9. Bozhko Ye.O., Kachkovsky O.D., Kalashnikova L.E., Hodyna D.M., Kamenieva T.M., Sheludko Ye.V., Polunkin Ye.V. Initiated oxidation of benzyl alcohol and cyclohexylamine in the presence of *Me*-complexes. Kinetics and quantum-chemical modeling. *Catalysis and Petrochemistry*. 2018. **N27**. 25-33. [In Ukrainian].
10. Sukhoveev V.V., Kovtun G.A. Metalcomplexes on the basis of sulfolene-3 derivatives: antioxidative ability. *Catalysis and Petrochemistry*. 2001. **N8**. 1-10. [In Ukrainian].
11. Sharma B.K., Perez J. M., Erhan S.Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. *Energy & Fuels*. 2007. **21**. 2408-2414.
12. Nicholls M. A., Than Do, Norton P.R., Kasrai M., Bancroft G.M. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*. 2005. **38**. 15-39.
13. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids (EM 1110-2-1424). Publ. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington, DC 20314-1000, 1999. 198. <https://www.cedengineering.com/userfiles/Lubricants%20and%20Hydraulic%20Fluids.pdf>.
14. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2006. **87**. 157–166.
15. Green E.S.R., Evans H., Rice-Evans P., Davies M.J., Salah N., Rice-Evans C. The efficacy of mono hydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates. *Biochemical Pharmacology*. 1993. **45** (2). 357–366.
16. Patent RU 2034909. Russian Federation. Alekseev N.M., Kuzmyn N.N., Shuvalova E.A., Pavlov I.V., Lutsekovich L.T., Muraveva T.I., Sarkysiants N.R., Ternovaia T.V., Myroniuk H.Y. Grease grease. 1995. [In Russian].
17. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I., Mishchuk O.A. Coordination compounds of life metals and bioligands as model additives to ecofriendly lubricating compositions. *Chemistry, Physics and Ttechnology of Surface*. 2015. **6** (1). 147-164. [In Ukrainian].
18. Mishchuk O.A., Koval L.I., Dzyuba V.I., Pekhnyo V.I. Peculiarities of bis-chelate complexes of magnesium(II) as ecologically safe and highly effective lubricating additives of new generation

References

1. Fox N.J., Stachowiak G.W. Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation. *Tribology International*. 2007. **40**. 1035–1046.
2. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois. 2005. 286.
3. Klamann D. Lubricants and Related Products. Synthesis, Properties, Applications, International Standards. Khimiia. Moscow. 1988. 487. [In Russian].
4. Ukraine 2050 green energy transition concept. Official portal of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine. URL: <https://mepr.gov.ua/news/34424.html> (date of document review: 26.05.2021).
5. Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Kucheruk P.P., Oliinyk Ye. N., Tryboi O.V. Bioenergy in Ukraine: State of the Art and Prospects for Development. Part 1. *Industrial Hheat Engineering*. 2015. **37** (2). 68-76. [In Russian].
6. Kovtun G.A., Moiseev I.I. Complexes of transition metals in catalysis termination oxidation chains. *Russian Journ. of Coord. Chem*. 1983. **9**. 1155–1181. [In Russian].
7. Kovtun G.A., Sukhoveev V.V. Antiwear properties of complexes of metals: connection of

- in aspects of tribochemistry of steel surface. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2020. **6**. 83-91. [In Ukrainian].
19. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*. 2010. **29**. 2900–2906.
20. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*. 2020. **180**. 114421.
21. Wakefield B. J. *Organolithium Methods*. Mir, Moscow. 1991. 184. [In Russian].
22. Dzyuba V.I., Koval L.I., Pekhnyo V.I. An accessible method for the evaluation of the thermo-oxidative stability of organic substrates based on vegetable oils. *Thermochimica Acta*. 2016. **632**. 91–93.
23. Koval L.I., Dzyuba V.I., Pekhnyo V.I. Novel method for the evaluation of the activity of antioxidants (procedure and substrate). *Catalysis and Petrochemistry*. 2015. **N24**. 65–69. [In Ukrainian].
24. Jain S., Sharma M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. **14**. 667–678.
25. Zubenko S.O., Patrylak L.K., Konovalov S.V. Comparison of physicochemical and performance properties of biodiesel fuel based on methanol and bioalcohols. *Catalysis and Petrochemistry*. 2018. **N27**. 1-18. [In Ukrainian].

Надійшла до редакції 04.11.21 р.

Effect of MoO₂(VI), Zn(II), Cu (II) and Mg(II) complexes with N-methyldecanohydroxamic acid on the thermal oxidation stability of biodiesel

L.I. Koval, V.I. Dzyuba, V.I. Pekhnyo

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, prospect Palladina, 32-34, Kyiv, 03680, Ukraine

General climate changes and catastrophic environmental pollution cause the steadily increasing interest in the world to bio-based technical oils, including lubricants. In order that they fully comply with current environmental requirements, the additives added to them must not contain environmentally harmful components and provide the maximum thermal oxidation stability of the base oil. A significant disadvantage of zinc dialkyl dithiocarbamates and dialkyl dithiophosphates, which are widely used today as highly efficient polyfunctional additives, is that they contain ecotoxic organosulfur and organophosphorus components. In view of this, complexes of biometals with hydroxamic acids are promising. The paper presents the results of a study of the influence of MoO₂L₂, ZnL₂, CuL₂, MgL₂ coordination compounds with N-methyldecanohydroxamic acid (HL) and mixtures of MoO₂L₂ with tert-butylcatechol and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) on the oxidation of distilled sunflower fatty acid methyl esters (one of the variants of biodiesel). Procedures for the synthesis of novel homoleptic Mg(II) and Zn(II) bis-hydroxamate complexes and their spectral characteristics are presented. The antioxidation properties of the complexes contained in the model solutions were determined by the method of oxygen absorption in a hermetically sealed system at 110 °C. It has been found that the magnesium complex has no effect on the oxidation of the substrate, and that the copper complex decomposes, under experimental conditions, to metallic copper, which is an oxidation promoter. Zinc and molybdenum complexes exhibit antioxidation properties. It has been shown that ionol is an efficient co-component for MoO₂L₂, but no synergistic effect was detected. In view of the high tribological characteristics, the MoO₂L₂ complex is a promising prototype for the development of a polyfunctional eco-friendly additive to commercial biodiesel-based lubricating compositions.

Keywords: bis-hydroxamate complexes, magnesium, zinc, molybdenum, copper, biodiesel, fatty acid methyl esters, antioxidants, lubricating compositions.