

## Похідні піримідин-2,4,6-тріонів, як компоненти присадок для підвищення мастильних властивостей моторних палив

<sup>1</sup>Кобишча Н.І., <sup>1</sup>Пилявський В.С., <sup>1,2</sup>Суховеєв В.В., <sup>1</sup>Кашиковський В.І.

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1. [Kobyzhcha@nas.gov.ua](mailto:Kobyzhcha@nas.gov.ua)

<sup>2</sup>Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя,  
Україна, 16600 Ніжин, Чернігівської області, вул. Графська, 2.

Одним із важливих завдань сучасної нафтохімії є розробка нових присадок, які здатні покращувати експлуатаційні властивості моторних палив, як вуглеводневих, так і спиртових. З розширенням кількості автомобільної і сільськогосподарської техніки та підвищенням її технічного рівня збільшується попит на більш широкий асортимент нафтопродуктів а, також, підвищуються вимоги до їхньої якості. Оскільки екологічні та експлуатаційні вимоги до моторних палив постійно збільшуються, потрібен пошук нових, більш ефективних присадок. В роботі описується синтез спіроциклічних піримідин-2,4,6-тріонів реакціями метатезису з закриттям циклу (ring-closing metathesis reactions - RCM). Даний вид перетворень активно застосовується в нафтохімічному та органічному синтезах та дозволяє отримати сполуки, які складно синтезувати звичайними методами органічної хімії. RCM-перетворення проводили, застосовуючи каталізатор Граббса-Ховейди в кількості 5 мольн. %. Сполуки, що утворилися в процесі реакції, досліджено в якості присадок до моторних палив. Дослідження впливу синтезованих похідних спіропіримідин-2,4,6-тріонів в ролі присадок на трибологічні характеристики етанолу та дизельного палива оцінювали на чотирикульковому трибометрі за показником критичного навантаження. При кожному навантаженні проводили не менше трьох дослідів. Похибка експерименту складала менше 5 %. Виявлено, що речовини **2c** та **2b** підвищують мастильні властивості етанолу – критичне навантаження до задиру палива при додаванні синтезованих сполук збільшилось на 25 %. Спіропіримідин-2,4,6-тріон **2b** проявив також позитивний ефект на мастильну здатність дизельного топлива та проявив ефект підвищення навантаження до задиру на 12 % в концентрації 0,032 %. Таким чином, похідні спіропіримідин-2,4,6-тріонів показали себе в якості перспективних сполук для виготовлення моторних палив, як вуглеводневих так і спиртових.

**Ключові слова:** спіропіримідин-2,4,6-тріони, метатезис з закриттям циклу (RCM), присадки до палива

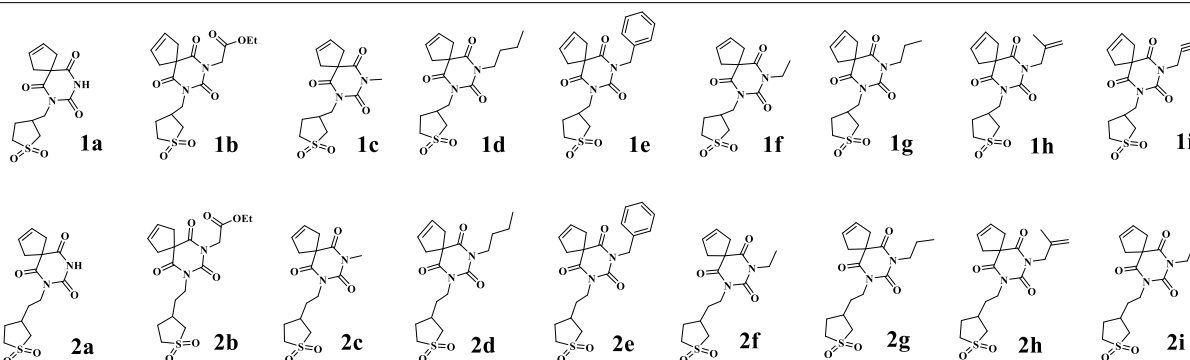
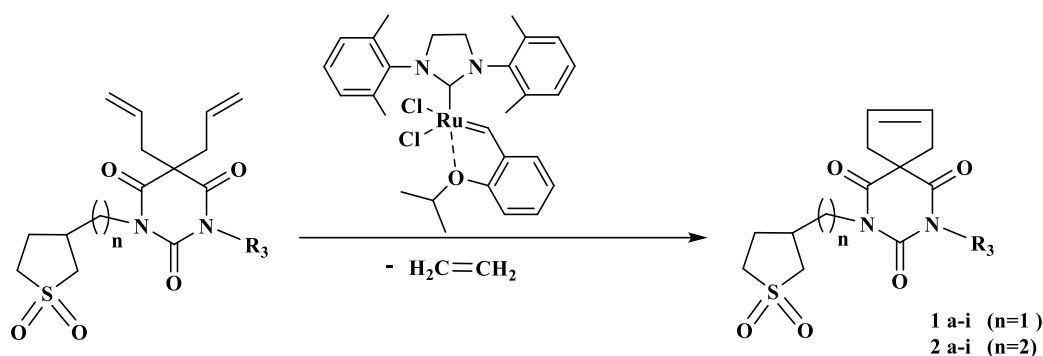
### Вступ

Сучасні паливно-мастильні матеріали потребують для свого вдосконалення присадок різноманітного призначення, кількість яких з кожним днем зростає. Оскільки екологічні та експлуатаційні вимоги до моторних палив постійно збільшуються, потрібен пошук нових, більш ефективних присадок. Тому одним із важливих завдань сучасної нафтохімії є розробка нових присадок, які здатні покращувати експлуатаційні властивості моторних палив (як вуглеводневих, так і спиртових).

Об'єктом даного дослідження були обрані сполуки, що утворилися в процесі реакції метатезису. Цей клас речовин активно застосовується в лікарській практиці в

якості полімерних композицій при зубопротезуванні [1]. Описано також застосування зазначених сполук в якості компонентів інгібуючих композицій термолімеризації стирену [2], антиоксидантів та інгібіторів окиснення [3], каталізаторів окиснення [4], фарб для шерсті, шовку, целюлози і струменевих картриджів [5]. Цікавим було дослідити застосування похідних піримідин-2,4,6-тріонів в якості присадок до моторних палив.

Досліджувані речовини були напрацьовані реакцією метатезису з закриттям циклу [6] за наступною схемою:



RCM-перетворення проводили із застосуванням 5 мольн % каталізатора в системі розчинників толуен/дихлороетан в атмосфері аргону протягом 4-х годин за температури 70 °С. В цих умовах отримано спіро-сполуки **1a-i** та **2a-i** з виходами в межах 83-94 %. Завершення реакцій визначали за припиненням виділення етилену із реакційних сумішей. Після охолодження до температури 18-22 °С продукти **1a-i** та **2a-i** виділяли за допомогою хроматографії на колонці (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, елюент – дихлороетан), упарювали елюат у вакуумі та перекристалізували продукти з гексану. Структура та хімічна чистота всіх синтезованих сполук доведені за допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H [6]. Про утворення спіроциклічної системи свідчить зникнення характеристичних сигналів алільних протонів -CH= (5.49 м. ч.) і CH<sub>2</sub>= (5.10 м.ч.) та поява нових сигналів двох протонів, розташованих біля подвійного зв'язку циклопентенового кільця при 5.66 м.ч.

#### Експериментальна частина та обговорення

Для подальших досліджень були відібрані спіроциклічні сполуки, які були найбільш розчинними в моторних паливах. Такими виявилися речовини **1c**, **2c** та **2b**. Дослідження впливу зазначених сполук як присадок на трибологічні характеристики етанолу оцінювали за методикою ASTM D4172 (ГОСТ 9490-75) [7] на чотирикульковому трибометрі за показником критичного навантаження (P<sub>кр.</sub>). Цей показник являє собою максимальну величину навантаження, при якому ще не

виникає металевий контакт (задирів) при терті у досліджуваній рідині стандартизованих металевих кульок, що виготовлені зі сталі ШХ15 (мікротвердість – 64-66 HRC; параметр жорсткості – Ra < 0,25 мкм) [7]. Умови експерименту: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок – 1500 хв<sup>-1</sup>; температура моторного палива – 20 °С; час випробувань при кожному навантаженні – 10 с. При кожному навантаженні проводили не менше трьох дослідів [7]. Похибка експерименту складала менше 5 %.

Відносну в'язкість етилового спирту з присадками та без вимірювали на віскозиметрі ВПЖ-2 з діаметром капіляру 0,56 за температури 20,4 °С. Проведено по три виміри часу витікання спирту з присадкою (t) та по три виміри часу витікання етилового спирту без присадки. За результат визначення часу витікання прийнято середньоарифметичне значення результатів трьох визначень. Відносну в'язкість розраховано за формулою:

$$\eta = t / t_0,$$

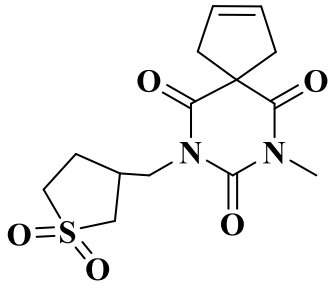
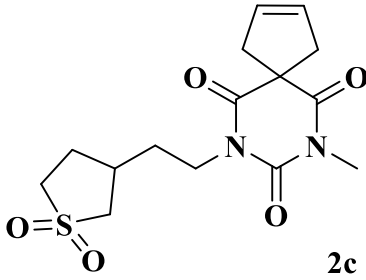
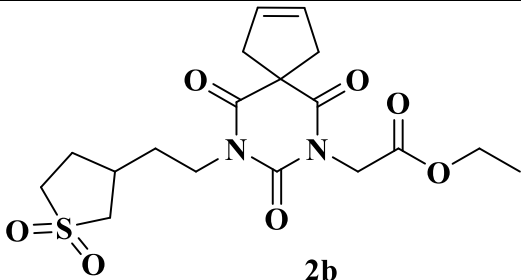
де  $\eta$  – відносна в'язкість;

t – час витікання оливи з присадкою;

t<sub>0</sub> – час витікання оливи без присадки.

При визначенні показника заломлення етилового спирту з синтезованими сполуками та без них, виявилось, що даний параметр знаходиться в межах похибки вимірювання (1,4655-1,4658) – тобто добавки суттєво не змінюють дану константу.

Таблиця 1. Критичне навантаження етанолу з досліджуваними сполуками

Досліджувані речовини	С, % мас.	Р <sub>кр.</sub> , Н	Підвищення критичного навантаження до задиру, %
 <b>1c</b>	0,1	74	—
 <b>2c</b>	0,1	98	25
 <b>2b</b>	0,1	98	25
Етанол	—	74	—

Таблиця 2 Відносна в'язкість етилового спирту без та з досліджуваними сполуками.

Досліджувані речовини	С, % мас.	η
2c	0,1	1,000
2b	0,1	1,015
Етиловий спирт	—	—

З таблиць 1 та 2 можна зробити висновок, що сполуки **2c** та **2b** покращують мастильні властивості етанолу, оскільки критичне навантаження до задиру підвищується на 25 %.

Враховуючи вищенаведені дані, спіропіримідинтриони **2c** та **2b** були перевірені на здатність покращувати несучу здатність вуглеводневого дизельного палива. Були визначені фізико-хімічні властивості дизельного палива з добавками та без них. Дані наведені в таблиці 3.

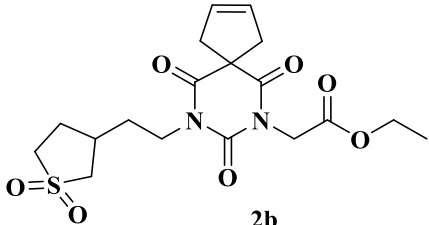
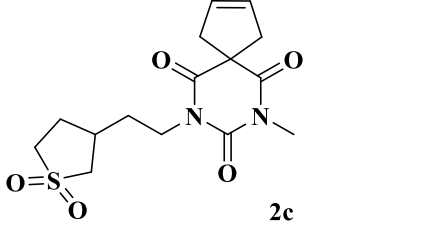
Таблиця 3 Відносна в'язкість дизельного палива з досліджуваними сполуками.

Досліджувані речовини	С, % мас.	η
2c	слабо розчинна	—
2b	0,032	1,011
Дизельне паливо	-	

При дослідженні відносної в'язкості дизельного палива без додавання сполук **2c**, **2b** та за їх участі встановлено, що зазначені присадки не здійснюють загущувальної дії на паливо. Показник заломлення дизельного палива як з добавками, так і без них знаходиться в межах похибки вимірювання (1,4638-1,4634) – тобто добавка сполук не впливає на даний параметр.

Сполуки **2c** та **2b** були перевірені на протизадирні властивості на чотирьохкульовій машині тертя. Дані дослідження наведені в таблиці 4.

Таблиця 4. Критичне навантаження дизельного палива з досліджуваними сполуками

Досліджувані речовини	C, % мас.	P <sub>кр.</sub> , Н	Підвищення критичного навантаження до задиру, %
 <p style="text-align: center;"><b>2b</b></p>	0,032	353	12
 <p style="text-align: center;"><b>2c</b></p>	0,1 (присадка не розчинна повністю)	314	—
Дизельне паливо	—	314	—

Сполука **2c** є малорозчинною в дизельному паливі і не впливає на протизадірні властивості. Сполука **2b** виявилась частково розчинною та проявила ефект підвищення навантаження до задиру на 12 % в концентрації 0,032 %.

### Висновки

Таким чином, похідні піримідин-2,4,6-тріонів можуть бути перспективними в якості присадок для виготовлення дизельного палива та біопалива на основі етанолу. Так, речовини **2c** та **2b** підвищують мастильні властивості етанолу – критичне навантаження до задиру палива при додаванні синтезованих сполук збільшилось на 25 %. Спіропіримідин-2,4,6-тріон **2b** проявив позитивний ефект на мастильну здатність дизельного палива, яка збільшилась на 12 %. Це вказує на доцільність проведення більш ширших досліджень у даному напрямку.

### Література

1. Патент РФ № 2441642. Люк Райнер. Полимеризуемый стоматологический материал. Публ. 10.02.2012.
2. Гоготов А.Ф. Батура И.И. Барбитураты в качестве компонента ингибирующих композиций термopolимеризации стирола. *Химия растительного сырья*. 1999. №4. 89-75.
3. Qureshi A. M., Mumtaz S., Rauf A., Ashraf M., Nasar R., Chohan Z. H. New barbiturates and thiobarbiturates as potential enzyme inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2014. 30 (1), 119-125.
4. Bariety M, Kohler D. Effect of oxidation catalysts on certain manifestations of barbiturate poisoning. *C R Hebd Seances Acad Sci*. 1953. 24; 237(8). 473-5.

5. Patent WO2002072715A1. Peter Gregory, Clive Edwin Foster, Helen Ava O'shaughnessy. Azoic dyes having a barbituric acid group as well as ink jet printing inks and methods. Publ. 19.09.2002.

6. Kobyzhcha N.I., Holovatiuk V.M., Bezugly Y.V., Kashkovsky V.I. Synthesis of new N, N'-disubstituted 5-spirocyclopenten-3-yl 2,4,6-trioxyhexahydropyrimidines. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*. 2013. 11 (4 (44)). 42-47.

7. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине (с Изменениями N 1-4).

### References

1. Patent RF № 2441642. Ljuk Rajner. Polimerizuemyj stomatologicheskij material. Publ. 10.02.2012. [in Russian]
2. Gogotov A.F. Batura I.I. Barbituraty v kachestve komponenta ingibirujushhij kompozicij termopolimerizacii stirola. *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 1999. №4. 89-75. [in Russian]
3. Qureshi A. M., Mumtaz S., Rauf A., Ashraf M., Nasar R., Chohan Z. H. New barbiturates and thiobarbiturates as potential enzyme inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2014. 30 (1), 119-125. [in English]
4. Bariety M., Kohler D. Effect of oxidation catalysts on certain manifestations of barbiturate poisoning. *C R Hebd Seances Acad Sci*. 1953. 24; 237(8). 473-475. [in English]
5. Patent WO2002072715A1. Peter Gregory, Clive Edwin Foster, Helen Ava O'shaughnessy. Azoic dyes having a barbituric acid group as well as ink jet printing inks and methods. Publ. 19.09.2002. [in English]
6. Kobyzhcha N.I., Holovatiuk V.M., Bezugly Y.V., Kashkovsky V.I. Synthesis of new N,N'-disubstituted 5-

spirocyclopenten-3-yl 2,4,6-trioxyhexahydropyrimidines. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry* 11 (4 (44)). 42-47. [in Ukrainian]

7. GOST 9490-75. Materialy smazochnye zhidkie i plastichnye. Metod opredelenija tribologicheskikh

harakteristik na chetyrehsharikovoj mashine (s Izmenenijami N 1-4). [in Russian]

Надійшла до редакції 24.11.2020 р.

## Derivatives of pyrimidine-2,4,6-triones as components of additives to increase the lubricating properties of motor fuels

<sup>1</sup>Kobychcha N.I., <sup>1</sup>Pyliavskiy V.S., <sup>1,2</sup>Sukhoveev V.V., <sup>1</sup>Kashkovskiy V. I.

<sup>1</sup>V.P.Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, Ukraine, 02094 Kyiv, 1 Murmanska Str., E-mail: [Kobychcha@nas.gov.ua](mailto:Kobychcha@nas.gov.ua)

<sup>2</sup>Nizhyn Mykola Gogol State University,  
Grafska Str., 2. Nizhyn, Chernihivska Oblast, Ukraine 16600.

One of the important tasks of modern petrochemistry is the development of new additives that can improve the performance of motor fuels. With the expansion of the number of automotive and agricultural machinery and increasing its technical level, the demand for a wider range of petroleum products is increasing and, as well, the requirements for their quality are increasing. As the environmental and operational requirements for motor fuels are constantly increasing, it is necessary to find new, more efficient additives. The paper describes the synthesis of spirocyclic pyrimidine-2,4,6-triones by ring-closing metathesis reactions (RCM). This type of transformation is actively used in petrochemical and organic syntheses and allows to obtain compounds that are difficult to synthesize by conventional methods of organic chemistry. RCM conversion was performed using a Grubbs-Hoveyda catalyst in an amount of 5 mol. %. The compounds formed during the reaction were investigated as additives to motor fuels. Studies of the effect of synthesized spiropyrimidine-2,4,6-trione derivatives as additives on the tribological characteristics of ethanol and diesel fuel were evaluated on a four-ball tribometer in terms of critical load. At least three experiments were performed at each load. The error of the experiment was less than 5%. It was found that substances 2c and 2b increase the lubricating properties of ethanol - the critical load to the fuel burr when adding the synthesized compounds increased by 25%. Spiropyrimidine-2,4,6-trione 2b also had a positive effect on the lubricity of diesel fuel and had the effect of increasing the load to burr by 12% at a concentration of 0.032%. Thus, derivatives of spiropyrimidine-2,4,6-triones have proven to be promising compounds for the manufacture of motor fuels.

**Key words:** spiropyrimidine-2,4,6-trione, ring-closing metathesis (RCM), fuel additives.