

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201900341** (13) **A2**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.02.28

(51) Int. Cl. *C07C 39/06* (2006.01)
C07C 39/17 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.05.22

(54) **ТРИ[4(МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЦИКЛОГЕКСАН- И 4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)ОКСИФЕНИЛ]ФОСФИТЫ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМО- И ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ**

(31) a20180070

(32) 2018.05.24

(33) AZ

(96) 2019/020 (AZ) 2019.05.22

(71) Заявитель:

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.
МАМЕДАЛИЕВА, НАН
АЗЕРБАЙДЖАНА (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Аббасов Вагиф Мехеррем оглы,
Мамедов Али Панах оглы, Расулов
Чингиз Княз оглы, Салманова
Чимназ Гафар кызы, Ахмедбекова
Саида Фуад кызы, Нагиева Мехрибан
Видади кызы, Дадашова Нармин
Расим кызы (AZ)**

(57) Изобретение в области нефтехимии, конкретно относится к синтезу эфирсодержащих циклоалкилфенилфосфитов и применению их в качестве фото- и термостабилизаторов к дизельному топливу. Поставленная задача в изобретении заключается в синтезе новых стабилизаторов, отвечающих требованиям показателей качества по ТУ AZ 3536601.243-2015, и в расширении их ассортимента. Карбонильная группа, в структуре предлагаемых эфирсодержащих фосфитов, ускоряет их растворимость в топливе и в то же время увеличивает способность к рекомбинации пероксид радикалов. По этой причине эффективность действия предлагаемых стабилизаторов во много раз увеличивается и составляет 9.868-12.597.

A2

201900341

201900341

A2

Три [4(метилловые эфиры циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)-оксифенил]фосфиты в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к синтезу эфирсодержащих циклоалкилфенолов и применению их в качестве фото- и термостабилизаторов к дизельному топливу.

Из литературных источников известен синтез фенилфосфитов, полученных на основе метил-, трет-бутил-, трет-октил-, циклогексил-, метилциклогексилфенолов и применение их в качестве антиоксидантов к маслам и топливам.

В известном источнике [1] сообщается о проведении реакции фосфитирования пара-нонилфенола треххлористым фосфором в присутствии растворителя. Получение нонифенилфосфита проводилось при температуре 105°C в течении 2 часов. Полученный в результате реакции нонилфосфит плохо растворяется в топливе, не стабилен при высоких температурах.

В другом источнике [2] сообщается о получении три(пара-алкилфенил)фосфита, в результате реакции фосфитирования пара-алкилфенола, полученного на основе диизобутилена, треххлористым фосфором. При добавлении этого фосфита в дизельное топливо в качестве стабилизатора, топливо проявляет стабильность до 120°C.

Другой патент [3] посвящен реакции фосфитирования пара-(циклогексен-

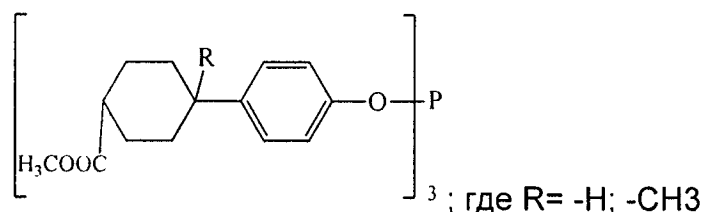
3-ил-этил)фенола, полученного взаимодействием фенола 3-винилциклогексеном, треххлористым фосфором. Полученный в результате фосфит плохо растворяется в дизельном топливе, по этой причине количество осадка образующегося в топливе возрастает.

В другом литературном источнике [4] сообщается о получении три(пара-арилалкилфенил)фосфита в результате реакции фосфитирования пара-арилалкилфенола, полученного реакцией алкилирования фенола жидкими продуктами пиролиза фракции 130-190°C, треххлористым фосфором. Основным недостатком фосфита является содержание в его составе других примесей, это приводит к проблемам во время использования целевого продукта, снижает его качественные показатели.

В другом, близком к предлагаемому изобретению, источнике [5] приводится синтез три[пара-(циклогексил)фенил]фосфита, применяемого в качестве стабилизатора к дизельному топливу. При добавлении этого фосфита к дизельному топливу в количестве 0.5%, при температурах 167 и 216°C эффективность стабилизатора составляет 1.632.

Поставленная задача в изобретении состоит в синтезе новых стабилизаторов, отвечающих требованиям показателей качества по ТУ AZ 3536601.243-2015 и расширении их ассортимента.

Поставленная задача в изобретении решается синтезом три[4(метилового эфира циклогесан- и 4-метилциклогесанкарбоновых кислот)-оксифенил]-фосфитов, общей формулы:



и применением в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу.

В отличие от существующих фосфитов, присутствие в составе предлагаемых фосфитов $-\text{COOCH}_3$ группы, ускоряет их растворимость в топливе и в то же время увеличивает способность пероксид радикалов к рекомбинации. По этой причине эффективность влияния представленных стабилизаторов значительно возрастает и составляет 12.597.

Предложенные в изобретении стабилизаторы к дизельному топливу синтезированные соединения – три[4(метиловых эфиров циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)-оксифенил]фосфиты, получают по известному описанному ниже методу [5].

Метилловые эфиры 4-гидроксифенилциклогексан- и 4-метилциклогексан-карбоновых кислот впервые были получены нами [6, 7]. В качестве другого сырья был использован треххлористый фосфор – PCl_3 (ТУ 2152-38005763441-2002), а в качестве растворителя – толуол (ГОСТ 5789-78).

Синтез соединений проводился нижеследующим образом:

В четырехгорлую колбу помещали в рассчитанном количестве метилловые эфиры 4-гидроксифенилциклогексан- или 4-метилциклогексан-карбоновой кислоты, растворитель (толуол), затем смесь нагревали. При достижении температуры смеси 40°C , в течение 45 минут по каплям в колбу добавляли треххлористый фосфор. Для вывода, полученного в результате реакции HCl в реакционную колбу непрерывно подают азот. В это время выделенный HCl улавливали щелочным раствором NaOH .

После окончания добавления треххлористого фосфора, температуру реакции поднимают до $80\text{-}100^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в течение 2

часов. Затем увеличением температуры реакции до 120°C избавляются от взятого растворителя. Остаток переносят в колбу Кляйзена и подвергают ректификации. После выделения из смеси целевых продуктов, определяют их физико-химические показатели, а структуры определяются методами ИК и ¹H ЯМР-спектроскопией.

Опыт 1.

Синтез три [4(метилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты)-оксифенил]фосфита [I]

В колбу загружают 70.2 г метилового эфира 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновой кислоты, 50г толуола, затем смесь нагревают. При 40°C к смеси по каплям добавляют треххлористый фосфор. По окончании добавления треххлористого фосфора температуру поднимают до 80°C при постоянном перемешивании в течение 2 часов. Для вывода образовавшегося в ходе реакции HCl в смесь непрерывно подают азот. Нагревая смесь до 120°C избавляются от взятого в качестве растворителя толуола. Остаток реакции помещают в ректификационную колбу и перегоняют, определяют физико-химические характеристики полученного целевого продукта.

В результате реакции получается 60.4 г сиропоподобного целевого продукта, что составляет 82.7%-ый выход по взятым исходным компонентам.

Физико-химические показатели и элементный состав соединений приводятся в таблице 1.

Ниже приведены результаты анализа ИК и ¹H ЯМР-спектров соединения.

Результаты ИК-спектроскопии:

Синглетные колебания C=C связи бензольного кольца – 1603см⁻¹; CH₂-циклогексана – 1480-1460 см⁻¹; деформационные колебания *l*-замещенного

ароматического ядра – 825 см^{-1} ; валентные колебания P–O–C связи в области поглощения 1174 и 1234 см^{-1} ; C=O связь – 1703 см^{-1} ; C–H связи CH_2 -группы циклогексанового кольца – 962 , 1037 см^{-1} ; 1512 см^{-1} соответствует бензольному кольцу.

Результаты ^1H ЯМР-спектроскопии:

Протоны метильной группы соответствующие $\delta = 1.3$ м.д. синглет; относящийся к протону бензольного ядра $\delta = 1.35-1.7$ м.д. синглет, с характером мультиплета; соответствующий протону ароматического ядра в полосе $\delta = 6.95$ м.д. спиновая система.

Опыт 2.

Синтез три [4(метилового эфира 4-метилциклогексанкарбоновой кислоты)-оксифенил]фосфита [II]

Опыт проводился в соответствии с вышеуказанной методике, при температуре реакции 100°C и количестве взятого эфира 74.4г.

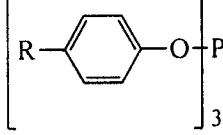
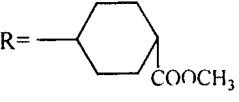
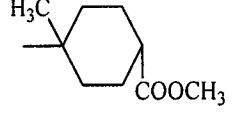
В результате было получено 66.1 г целевого продукта, что составляет 85.0% выхода.

ИК и интегральные кривые ^1H ЯМР-спектров вещества [II] соответствуют кривым вещества [I].

Физико-химические показатели и элементный состав синтезированного фосфита приведены в таблице 1.

Синтезированные фосфиты [I] и [II] были испытаны в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу (ДТ) по ТУ AZ 3536601.243-2015. Термо- и фототермоокислительную стабильности ДТ, к которому были добавлены стабилизаторы, определены более чувствительным экспрессным и методом хемилюминесценцией (ХЛ).

Таблица 1.

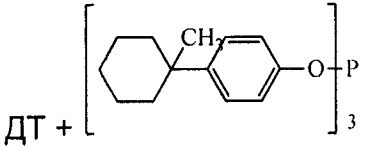
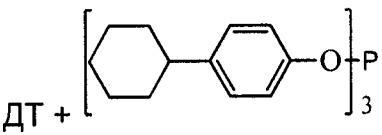
	$T_{\text{кип.}}$ $^{\circ}\text{C}/5\text{мм.}$ рт.ст.	η_D^{20}	ρ_4^{40}	М.м.	Вычислено, % Найдено, %		
					С	Н	Р
 $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{O}_9\text{P}$	321-327	1.5817	0.0913	730	$\frac{69.0}{68.4}$	$\frac{7.0}{6.6}$	$\frac{4.2}{3.8}$
 $\text{C}_{45}\text{H}_{57}\text{O}_9\text{P}$	328-332	1.5906	0.1750	772	$\frac{70.0}{69.5}$	$\frac{7.4}{6.9}$	$\frac{4.0}{3.7}$

Исследования термохемилюминесценции ТХЛ и фототермохемилюминесценции (ФТХЛ) проводили с использованием приставки диффузного отражения к спектрофотометру с эллиптическим зеркалом. В одном фокусе аппарата находился образец, в другом – катод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-39А). Образцы (толщиной 0.1-1 мм, диаметром 20 мм) находились в специальном невакуумированном криостате, позволяющий проводить измерения в интервале $-196-250^{\circ}\text{C}$. Свечение образцов регистрировали с помощью ФЭУ-39А, усилителя постоянного тока и электронного потенциометра (КСП-4).

Фотооблучение образцов проводили неразложенным светом ртутной лампы (ПРК-2). В этом случае использовался светофильтр БС-4, с светом близким по спектральному составу к солнечному излучению.

В таблице 2 приведены показатели ДТ после добавления стабилизатора (СТ).

Таблица 2.

Стабилизаторы	Эффективность влияния СТ	
	ТХЛ	ФТХЛ
ДТ (без добавления СТ)	-	-
ДТ +  (известн.)	2.064	1.037
ДТ +  (прототип)	2.632	1.354
ДТ + фосфит- I	12.597	3.406
ДТ + фосфит- II	9.868	2.737

Как видно из таблицы 2, при применении известного и предлагаемого к качеству прототипа фосфитов в качестве стабилизаторов в дизельное топливо при термо- и фототермохемилюминесценции эффективность влияния составляет соответственно 2.0664-2.6320 и 1.0370-1.3540. Из таблицы видно, что эффективность влияния предложенных стабилизаторов по ТХЛ ~ в 3 раза больше чем эффективность известных фосфитов.

Таким образом, синтезированные эфирсодержащие фосфиты могут быть использованы в качестве термо-, фото- и фототермостабилизаторов к дизельному топливу.

Директор
ИНХП НАНА



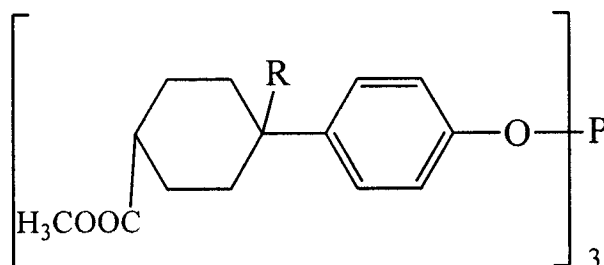
академик В.М.Аббасов

Литература:

1. Химические добавки к полимерам, М: Химия, 1981, с.74
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с.263
3. Мирзоев В.Г. Синтез п-(циклогексен-3-ил-этил)-фенола и некоторые особенности реакции фосфитирования его с треххлористым фосфором // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, №7, с.24-28
4. Меджидов Э.А., Азимова Р.К., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Некоторые особенности реакции взаимодействия пара-(арилалкил)фенола с треххлористым фосфором // Химическая промышленность, 2014, т.91, №6, с.281-284
5. Заявка на изобретение а 20160040, "Решение" о публикации 12.12.2017
6. А.с. 738301 (СССР), 1980
7. Нагиева М.В., Назаров И.Г., Расулов Ч.К. Синтез метиловых эфиров 4-гидроксифенил циклогексан карбоновых кислот / III Межд. научн. конф., г.Баку, 2015, с.253-254

Формула изобретения

Три [метиловые эфиры 4(циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)- оксифенил] фосфиты, общей формулы:



где $\text{R} = -\text{H}; -\text{CH}_3$

в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу.

Директор
ИНХП НАНА



академик В.М.Аббасов