

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**FENOLUN TSİKLOHEKSENKARBON TURŞULARININ
METİL (ETİL) EFİRLƏRİ İLƏ ALKİLLƏŞMƏ
MƏHSULLARI ƏSASINDA AZOT-, FOSFOR TƏRKİBLİ
TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: Mehriban Vidadi qızı Nağıyeva

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik
Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda
"Alkilfenolların kimyası və texnologiyası" laboratoriyasında yerinə
yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: **kimya elmləri doktoru, professor**
Çingiz Qnyaz oğlu Rəsulov

Rəsmi
opponentlər: **- kimya elmləri doktoru, professor**
Pərvin Şamxal qızı Məmmədova
- kimya elmləri doktoru, professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi
- kimya elmləri doktoru, dosent
Fatmaxanım Xeybər qızı Əliyeva

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya
Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Neft-Kimya
Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16
Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: **kimya elmləri doktoru, akademik**
Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: **kimya elmləri doktoru, dosent**
Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri: **kimya elmləri doktoru, dosent**
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Polimer materiallara, kauçuklara, yağlara və yanacaqlara əlavə olunan kimyəvi qatqıların (antioksidantlar, stabilizatorlar, aşqarlar, oksigenatlar və s.) əsas problemlərindən biri onların istifadə olunduqları obyektlərdə həllolma məsələsidir. Kimyəvi əlavələr istifadə olunduğu materiallarda yaxşı həll olmadıqda tez bir zamanda materialın səthinə çıxır və obyekt destruksiyaya uğrayır.

Ədəbiyyat mənbələrindən məlumdur ki, kimyəvi əlavələrin tərkiblərində efir qruplarının olması ilə onların polimerlərdə, yağlarda və yanacaqlarda həllolması xeyli artmış olur. Bu, efir qruplarının polyarlığının yüksək olması ilə izah olunur. Kimyəvi əlavələrin polyarlığı müxtəlif polyar mühitlərdə sorbsiyanı xeyli sürətləndirir. Onların bu xüsusiyyətləri istifadə olunan obyektin digər göstəricilərinin yaxşılaşmasına da səbəb olur.

Bu baxımdan, təqdim olunan dissertasiya işi aktual problemə – fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil, etil efirləri ilə yeni katalitik sistemdə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə və sintez olunmuş 4-hidroksifeniltsikloheksankarbon turşularının metil, etil efirlərinin aminlərlə aminometilləşmə reaksiyalarına uğradılaraq Mannix əsaslarının, üç xlorlu fosforla qarşılıqlı təsirindən üç(*para*-tsikloalkilfenil)fosfitlərin alınib istifadə sahələrinin müəyyənləşdirilməsinə həsr olunmuşdur.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Aparılmış tədqiqatların obyekti fenol, tsikloheksenkarbon turşularının metil, etil efirləri, onların tsikloalkilləşmə reaksiyaları, səmərəli katalizatorların seçimi; predmeti isə alınmış *para*-tsikloalkilfenolların azotlu və fosforlu törəmələrinin sintez olunub səmərəli istifadə sahələrinin müəyyən edilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri fenolun turş katalizatorlar iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil (etil) efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarından alınmış mürəkkəb tsiklik efirlərin Mannix əsaslarını və üç(*para*-tsikloalkilfenil)fosfitlərini alıb yağlarda və yanacaqlarda termostabilizator və antioksidant kimi yoxlanılmasından ibarətdir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı tədqiqat işləri yerinə yetirilmişdir:

- fenolun KY-23 və ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatorlarının iştirakında tsikloheksen və 4-metiltsikloheksen karbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi həyata keçirilmiş, kinetik amillərin (temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin, katalizatorun miqdarının) məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır;

- alınmış efir tərkibli *para*-tsikloalkilfenolların formaldehid, anilin və 2,6-diizopropilanililə aminometilləşmə, üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyalarının tədqiqi həyata keçirilmişdir;

- sintez olunmuş kimyəvi maddələrin kimyəvi quruluşları və fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuşdur;

- sintez olunmuş tsikloalkilbenzilfenilaminlər dizel yanacağına antioksidant, üç(tsikloalkilfenil)fosfitlər dizel yanacağına termostabilizator, T-46 turbin yağına antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

Tədqiqat metodları. Fenolun tsikloheksen və 4-metiltsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə alkilləşmə reaksiyaları, alınmış tsikloalkilfenolların aminometilləşmə və fosfitləşmə reaksiyaları nəticəsində benzilfenilaminlərin və tsikloalkilfenilfosfitlərin alınması laboratoriya şəraitində fasiləli qurğularda həyata keçirilmişdir.

Nəticələrin dürüstlüyü. Xammalların, sintez olunmuş tsikloalkilfenolların, Mannix əsaslarının və tsikloalkilfenil fosfitlərin kimyəvi quruluşları və xassələri müasir üsullarla – İQ, ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiya, element analizi, rentgen faza və xromatoqrafik analizlərlə tədqiq edilmişdir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar. Fenolun mürəkkəb tsiklik efirlərlə KY-23 və ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorları iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuş; sintez edilmiş efirtərkibli tsikloalkilfenolların anilinlə, 2,6-diizopropilanililə aminometilləşmə və üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyaları öyrənilmişdir; üç-(tsikloalkilfenil)fosfitlərin dizel yanacağına foto-, termo- və foto-termostabilizator və T-46 turbin

yağında antioksidləşdirici kimi, tsikloalkilbenzilfenilaminlər dizel yanacağına antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq, KY-23 və ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatorlarından istifadə etməklə fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq edilmiş, reaksiyanın istiqamətinə, məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə kinetik amillərin təsiri, reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi öyrənilmişdir.

İlk dəfə sintez olunmuş 4-hidroksifeniltsikloheksankarbon turşularının metil, etil efirlərinin formaldehid, anilin və 2,6-diizopropilanililə aminometilləşmə, üç xlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Sintez olunmuş reaksiya məhsullarının kimyəvi quruluşlarının onların xassələrinə təsiri araşdırılmışdır. Nəticədə yeni kimyəvi quruluşa malik 16 maddə sintez olunmuşdur. Yeni kimyəvi quruluşlu maddələrə 3 Azərbaycan və 1 Avrasiya patentləri alınmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. 4-hidroksifeniltsikloheksan karbon turşularının metil-, etil efirlərinin anilinlə və 2,6-izopropilanililə qarşılıqlı təsirdən alınmış Mannix əsasları – 2-hidroksi-5-tsikloalkilbenzilfenilaminlər dizel yanacağına antioksidant, üç xlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyalarından alınmış üç(tsikloalkilfenil)fosfitlər dizel yanacağına foto-termotabilizator və T-46 turbin yağına antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiyada öz əksini tapmış nəticələr müəllif tərəfindən alınmışdır. Məsələlərin qoyuluşu, təcrübələrin və sınaqların aparılması, nəticələrin sistemləşdirilməsi və ümumiləşdirilməsi müəllifin iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

Aprobasiası və tətbiqi. Dissertasiya işi üzrə 27 elmi əsər, o cümlədən 3 Azərbaycan və 1 Avrasiya patenti, 11 məqalə (9-u xaricdə) və 12 Beynəlxalq və respublika səviyyəli məruzələrin tezisləri çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: Qafqaz Universiteti gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransında (Bakı, 2015), “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar:

problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransda (Sumqayıt, SDU, 2017), “Neft kimyası və neft-qaz sənayesinin texnikası və texnologiyası” adlı Beynəlxalq elmi konfransda (Omsk, 2018), akad. M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfransda (Bakı, 2018), XII Neft kimyası üzrə Beynəlxalq konfransda (Zveniqorod, 2018), “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransda (Gəncə, 2018, 2019), akad. V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” adlı Beynəlxalq elmi-praktiki konfransda (Bakı, 2018), “Lomonosov-2019” adlı tələbələrin, aspirantların və gənc alimlərin XXVI Beynəlxalq elmi konfransda (Moskva, 2019), “Funksional materialların kimya texnoloqiya” adlı V Rusiya-Qazaxstan elmi-praktiki konfransda (Novosibirsk, 2019), “Xammalların və yanacaqların alternativ mənbələri” adlı VII Beynəlxalq elmi-praktiki konfransda (Minsk, 2019), “Yeni polimer kompozit materialları. Mikitayevin qirayətləri” adlı XV Beynəlxalq elmi-praktiki konfransda (Nalçik, 2019), “Achievements and perspectives of modern chemistry” adlı Beynəlxalq konfransda (Moldova Respublikası, Kişinyov, 2019), “Müasir kimyanın aktual problemləri” adlı AMEA NKPI-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfransda (Bakı, 2019), “Kimya texnologiyası və mühəndisliyinin innovativ inkişaf perspektivləri” mövzusunda Sumqayıt Dövlət Universiteti və Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti ilə birgə Beynəlxalq elmi konfransda (Sumqayıt, 2019).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilat: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya Prosesləri İnstitutu (Dövlət qeydiyyat № 0114Az2005.2017-2019-cu illər).

İşin həcmi. Dissertasiya işi 207 səhifə həcmində olub girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, 186 adda ədəbiyyat mənbələri olan ədəbiyyat siyahısından, əlavələrdən və ixtisarlara təsvirindən ibarətdir. Dissertasiyaya 41 cədvəl və 25 şəkil daxildir. Dissertasiyanın strukturu mündəricat 4135, giriş 9329, birinci fəsil 48862, ikinci fəsil 12709, üçüncü fəsil 35504, dördüncü fəsil 24125, beşinci fəsil

31416, nəticələr 3130, ədəbiyyat siyahısı 36747, ixtisarlara siyahısı 1515 işarədən ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 171674 işarəni (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) təşkil edir.

Girişdə mövzunun aktuallığı, tədqiqatın məqsədi və vəzifələri, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti açıqlanmış və əsaslandırılmışdır.

I Fəsildə ədəbiyyat icmalı verilmiş və dissertasiyanın mövzusunə uyğun olaraq, fenolun olefinlərlə və tsikloolefinlərlə alkilləşmə reaksiyaları nəticəsində alkil-tsikloalkilfenolların alınması üsulları, eyni zamanda alkilfenolların Mannix əsaslarının alınması və fosfitləşmə reaksiyaları haqqında ədəbiyyat mənbələri təhlil olunmuşdur. Burada, eyni zamanda bu sahədə mövcud elmi-tədqiqat işlərinin tənqidi analizi verilmiş və aparılan elmi-tədqiqatların elmi istiqamətləri əsaslandırılmışdır.

II Fəsildə təcrübi hissə verilir. Burada ilkin xammallar, onların fiziki-kimyəvi xassələri, təcrübələrin gedişi, istifadə olunan qurğuların təsviri, tsikloalkilləşmə, aminometilləşmə və fosfitləşmə reaksiyaları nəticəsində alınan məqsədli məhsulların analiz üsulları verilmişdir.

III Fəsil fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bu fəsilə eyni zamanda, 4-metil-4'-(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin alınması prosesinin optimallaşdırılması və riyazi modelinin işlənilməsindən, alkilləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin tədqiqindən bəhs edilir.

IV Fəsildə fenolun ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən, kinetik *parametrlərin* məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsirinin araşdırılmasından bəhs edilir.

V Fəsil sintez olunmuş efir tərkibli tsikloalkilfenolların azotlu və fosforlu törəmələrinin alınmasına və istifadə sahələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bu fəsilə sintez olunmuş Mannix əsaslarının dizel yanacağında antioksidant kimi, üç(*p*-tsikloalkilfenil)fosfitlərin dizel

yanacağında termo- və fotostabilizator kimi, T-46 turbin yağında antioksidant kimi sınaqlarından bəhs edilir.

Dissertasiya yerinə yetirilmiş elmi işin xülasəsi olaraq nəticələr, istinad olunmuş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı, əlavələr və ixtisarlara siyahısı ilə yekunlaşır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

İlkin xammallar, katalizatorlar, təcrübələrin aparılması və reaksiya məhsullarının analiz üsulları

Nəzərdə tutulan elmi-tədqiqatların həyata keçirilməsi üçün xammal kimi fenol, tsikloheksenkarbon- və 4-metiltsikloheksenkarbon turşularının metil efirləri, tsikloheksenkarbon- və 4-metiltsikloheksenkarbon turşularının etil efirləri, formalin, anilin, 2,6-diizopropilanilin, üçxlorlu fosfor, həlledici kimi – benzol, heptan, heksan, toluol, izooktan götürülmüşdür.

Tsikloheksenkarbon turşusunun metil, etil efirləri aşağı oktanlı benzinlərin pirolizindən alınan divinil ilə zəngin C₄-fraksiyasının, 4-metiltsikloheksenkarbon turşusunun metil, etil efirləri isə izopren ilə zəngin C₅-fraksiyasının akril turşusunun metil, etil efirləri ilə dien sintezindən alınmışdır.

Tsikloalkilləşmə reaksiyalarının aparılması üçün KY-23 və ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatorlarından istifadə olunmuşdur.

Kationit KY-23 (modifikasiya 10/60 (ГОСТ 20298)) məsamələrin radiusu – 250-600Å. Məsamələrin bu ölçüləri reagentlərin (fenol və efir) yüksək diffuziya sürətini təmin edir, bu da öz növbəsində ilkin xammalların məqsədli məhsularda yüksək sürətlə çevrilməsinə imkan yaradır, tərkibində 55-70 %-dək su saxlayır, 170°C temperaturadək termiki stabildir. Ona görə KY-23 kationit istifadədən qabaq sudan azad olmaq üçün 110°C-dək qızdırılır. Tsikloalkilləşmə prosesində temperaturun və reaksiya müddətinin təsiri ilə katalizatorun sulfoqrupun ayrılması və onun üzərinə qatranabənzər maddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı zəifləyir. KY-23 katalizatoru KY-2 katalizatorundan fərqli olaraq 2-4 %-li xlorid

turşusu ilə regenerasiya edilərək yenidən tsikloalkilləşmə reaksiyalarında istifadə olunur.

Ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatoru aşağıdakı üsul ilə hazırlanır¹: alümogel və DA-250 sənaye krekinq katalizatoru (firma “Grace Davison”) (Seolit-Y, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.8$, ion dəyişikliyi dərəcəsi 97 %) mükəmməl qarışdırılır. Alınmış kütlə diametri 1.6 mm olan ələkdən keçirilir, dənəvərləşdirilir və közərdilir. Sonra katalizatora 10%-li ortofosfat turşusu (P_2O_5 -ə görə) hopdurulub buxarlandırılır, sobada 100°C -də qurudulur və temperatur 200 -dən 600°C -dək fasiləsiz qaldırılaraq közərdilir. Alınmış katalizator soyudulur və tsikloalkilləşmə reaksiyalarında istifadə olunur.

Fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil(etil) efirləri ilə laboratoriya şəraitində tsikloalkilləşmə reaksiyaları üçboğazlı kolbada aparılmışdır, reaksiya başa çatdıqdan sonra katalizator süzülüb ayrılır və rektifikasiya olunur.

Sintez olunmuş 4-metil-4'(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil(etil)efirlərinin formaldehid və aminlərlə Mannix və üçxlorlu fosforla fosfitləşmə² reaksiyaları üçboğazlı kolbada həyata keçirilmişdir.

Reaksiya və rektifikasiya məhsullarının xromatoqrafik analizi LXM-72 xromatoqrafında həyata keçirilmişdir.

Molekul çəkisi MX-1303 kütlə-spektrometrində 200°C temperaturda müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş məhsulların sıxlığı (ρ) ASTM D5002 üsulu ilə AntonPaar firmasının “DMA 4500M” cihazında, şüasındırma əmsalı (η_D^{20}) refraktometrik üsulla AntonPaar firmasının “Abbemat 500” cihazında, kinematik özlülük isə ASTM D445 üsulu ilə AntonPaar firmasının “Atabinger SVM” cihazı ilə təyin edilmişdir.

Alınmış tsikloalkilfenolların və onların Mannix əsaslarının İQ-

¹ Расулов, Ч.К..Взаимодействие фенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолит-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой / Ч.К.Расулов, А.Г.Азизов, Р.К.Азимова [и др.] // Нефтехимия, – Москва: – 2012. Т. 52. № 5, – с. 390-394.

² Mirzəyev, V.H. Piroliz prosesinin C_4 -fraksiyası əsasında oksigenatların alınması / V.H.Mirzəyev, Ç.Q.Rəsulov, G.S.Muxtarova, M.V.Nağıyeva – Bakı: Müəllim, – 2021. – 226с.

spektrləri «Perkin-Elmer» firmasının istehsal etdiyi «Spektrum BX» və «BRUKER» firmasının istehsalı olan «ALPHA IQ Furye» (Almaniya) spektrometrlərində çəkilməmişdir.

Alınmış birləşmələrin NMR-spektri «BRUKER» firmasının istehsalı olan 300 mHz tezlikli NMR spektrometrində (Almaniya) çəkilməmişdir.

Alınmış maddələrin element tərkibi “Leco Europe B.V.” (VOUERSWEG 118-6161 AG GELEEN-NEDERLAND; Postbus 1174-6160 BO GELLEN) cihazında təyin olunmuşdur.

Sintez olunmuş məhsulların elektrik keçiricilikləri Macarıstanın istehsalı olan CONDUCTIVITY TVPE:ok-102/1 konduktometri vasitəsi ilə təyin edilmişdir.

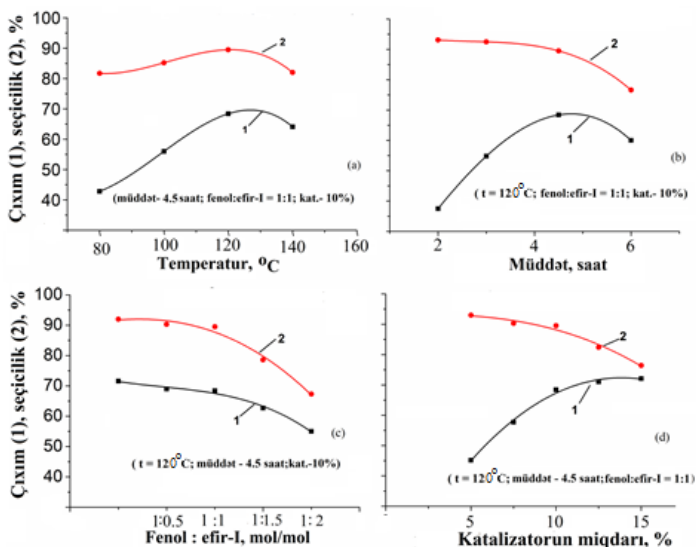
PANalytical EMPYREAN Rentgen Faza Analizatorunda sintez olunmuş nümunələrin və katalizatorların rentgen difraktoqramları $\lambda\text{CuK}\alpha$ şüalanmasında çəkilməmişdir.

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyaları 80-140°C temperatur həddində, 2-6 saat müddətində, fenolun efirə 1:0.5÷2 mol nisbətində, katalizatorun 5-15% miqdarında (götürülən fenola görə) tədqiq olunmuşdur.

Nümunə üçün şəkil 1-də fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə katalitik alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilir.

Şəkil 1 (a)-dan göründüyü kimi, reaksiya temperaturunun 80-dən 120°C-yə kimi artması ilə məqsədli məhsulun çıxımı da artmış olur; 120°C temperaturda məqsədli məhsulun ən yüksək çıxımı – 68.4% (götürülən fenola görə), seçiciliyi – 89.5% (məqsədli məhsula görə) müşahidə olunur. Reaksiya temperaturunun 140°C-dək qaldırılması çıxımın 64.8%, seçiciliyin isə 87.0%-dək aşağı düşməsinə səbəb olur. Bu da alınmış məqsədli məhsulla yanaşı digər arzuolunmaz nəhsulların alınması ilə izah olunur.

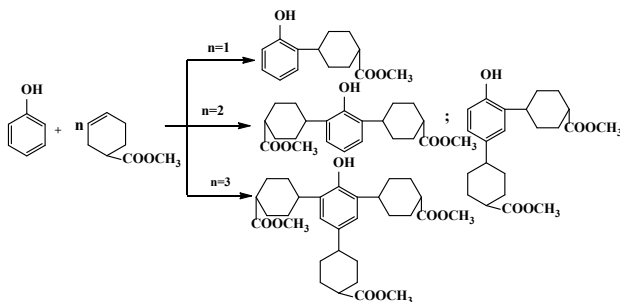


Şəkil 1. Fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri

Reaksiyanın müddətinin (şəkil 1 (b)) 2-dən 4.5 saata qədər artması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 37.5-dən 68.4%-dək artır, seçicilik isə cüzi miqdarda azalır. Reaksiya müddətinin sonrakı artımı çıxımın azalmasına səbəb olur, bu xammal/katalizator görüşmə müddətinin artması nəticəsində yan məhsulların miqdarının artması ilə izah olunur.

Reaksiya qarışığında efinin qatılığının artırılması (şəkil 1 (c)) məqsədli məhsulun çıxımının ~7-8% azalmasına səbəb olur, bu da alkilatda başqa izomerlərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur (sxemdə verilir).

Fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarında, məqsədli məhsulun çıxımına və tərkibinə təsir edən əsas amillərdən biri də katalizatorun miqdarıdır. Şəkil 1 (d)-dən görüldüyü kimi, 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efinin optimal çıxımına katalizatorun 10% miqdarında nail olmaq olur (çıxım – 68.4%, seçicilik – 89.5%):



Sxem 1. Fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyası nəticəsində alınmış məhsullar

Beləliklə, fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyasının aparılması üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir: temperatur 120°C , reaksiya müddəti 4.5 saat, ilkin komponentlərin – fenolun efirə nisbəti 1:1, katalizatorun miqdarı – 10% (götürülən fenola görə). Bu şəraitdə alınan 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin çıxımı 68.4% (götürülən fenola görə), seçiciliyi isə 89.5% (məqsədli məhsula görə) təşkil edir [1, 7].

Eyni ilə KY-23 katalizatoru iştirakında fenolun digər efirlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları da tədqiq olunmuşdur [9, 10, 21, 22].

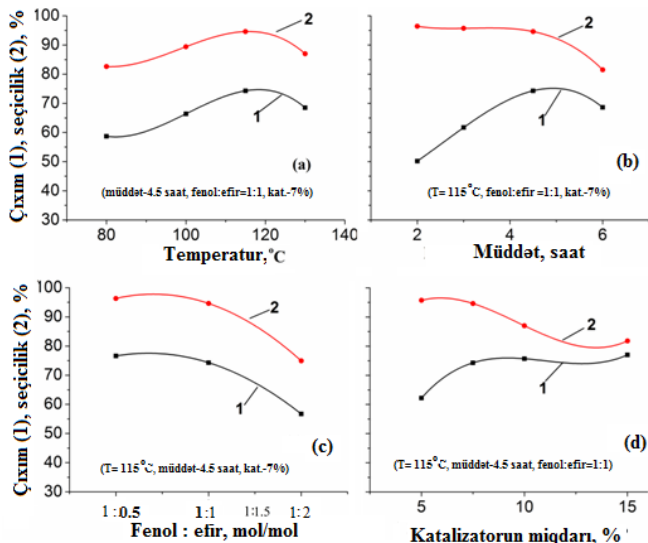
Fenolun ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatoru iştirakında tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi

Fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil və etil efirləri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında da tədqiq olunmuşdur. Nümunə üçün fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri (TSHKTME) ilə tsikloalkilləşmə reaksiyasının tədqiqinə nəzər yetirək.

Fenolun TSHKTME ilə tsikloalkilləşmə reaksiyası $80\text{--}140^{\circ}\text{C}$ temperatur, reaksiya müddəti 2-6 saat, fenolun TSHKTME-ə mol nisbəti $1:0.5\div 2$, katalizatorun miqdarı 5-15% (götürülən fenola görə) hədlərində araşdırılmışdır. Tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri 2 sayılı şəkildə verilir.

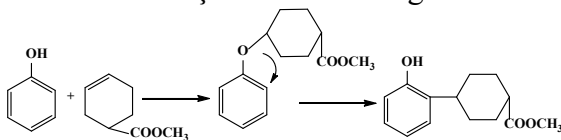
Şəkil 2-dən görünür ki, aşağı temperaturda (80°C) məqsədli

məhsulun çıxımı 58.7% (götürülən fenola görə), seçiciliyi məqsədli məhsula görə 82.6% olur. Reaksiyanın seçiciliyinin aşağı olması aşağı temperaturlarda tsikloalkilfenil efirlərinin alınması ilə izah olunur.



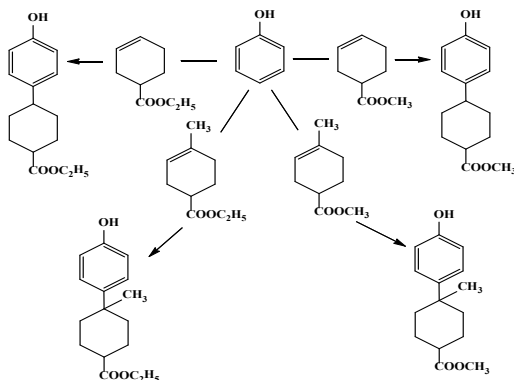
Şəkil 2. Fenolun tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri

Temperaturun artması ilə alkilfenil efirinin alkil qrupu orto-vəziyyətə miqrasiya edir (Klayzen qruplaşması) və bu da nəticədə son məhsulda orto-əvəzlənmiş fenolun əmələ gəlməsinə səbəb olur:



Qrafikdən görünür ki, tsikloalkilləşmə reaksiyasının temperaturunun 115°C qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı götürülən fenola görə 74.3%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 94.6% təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 130°C-dək artırılması ilə elə bir səmərəli nəticəyə nail olmaq olmur. Belə ki, bu şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı 68.5%-dək, seçiciliyi isə 87.0%-dək aşağı düşür.

Şəkil 2-də verilmiş göstəricilərə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, reaksiyaya götürülmüş ilkin komponentlərin katalizator ilə görüşmə müddətinin 4.5 saat götürülməsi daha məqsədə uyğundur, çünki bu zaman məqsədli məhsulun daha səmərəli çıxımına və seçiciliyinə nail olmaq mümkündür.



Sxem 2. Fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil- və etil efirləri ilə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları

4(4-Hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin alınması reaksiyasının istiqamətinə təsir edən amillərdən biri də reaksiya üçün götürülən ilkin xammalların mol nisbətləridir. Şəkildən görünür ki, fenolun efirə mol nisbətinin 1:1 götürülməsi daha məsləhətdir, çünki bu şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi daha yüksək olur: 74.8 və 94.6%. İlkin xammallar qarışığında fenolun qatılığını artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımının və reaksiyanın seçiciliyinin artmasına nail olmaq olar. Lakin bu şərait – fenolun 2 dəfə artıq götürməklə çıxımın və seçiciliyin cüzi artımının əldə olunması iqtisadi baxımdan səmərəli deyil.

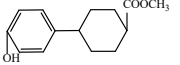
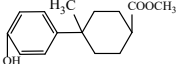
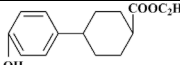
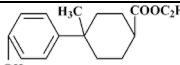
Tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün katalizatorun miqdarının 5% götürülməsi ilə məqsədli məhsulun çıxımı 62.2%, seçiciliyi 95.7% təşkil edir. Yüksək seçicilik reaksiyaya girməyən ilkin xammalların aşağı konversiyası ilə izah olunur. Katalizatorun miqdarının sonrakı artımlarında məqsədli məhsulun çıxımının artması müşahidə olunur. Katalizatorun miqdarı 7% olduqda çıxım 74.3%; 10% olduqda – 76.5%; 15% qiymətində isə 81.8% olur. Şəkildən görünür ki,

komponentlərin katalizatorla görüşmə səthi artdıqca son məhsullarda yan məhsulların miqdarı artmış olur və nəticədə seçicilik 95.7-dən 81.8%-ə qədər aşağı düşür. Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, məqsədli məhsulun yüksək çıxımına (74.3%) və eyni zamanda yüksək seçiciliyə (94.6%) nail olmaq üçün katalizatorun miqdarının götürülən fenola görə 7% qəbul olunması daha məqsədə uyğundur.

Beləliklə, fenolun fosfor tərkibli Seolit-Y katalizatorunun iştirakında tsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyasının optimal şəraiti tapılmışdır: temperatur 115°C, müddət 4.5 saat, fenolun efirə mol nisbəti 1:1, katalizatorun miqdarı götürülən fenola görə 7%. Bu şəraitdə 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin çıxımı 74.3%, seçiciliyi isə 94.6% təşkil edir [3, 6, 15]. Alınmış efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri cədvəl 1-də verilir.

Cədvəl 1

4-Hidroksifeniltsikloheksan və 4(4-hidroksifenil)-4'-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil (etil) efirlərlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

Struktur formulu	T _{qayn.} 5 mm c.st., °C	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Hesablanıb, % Tapılıb, %	
					C	H
	166-168	1.4920	1.0040	234	$\frac{71.7}{71.3}$	$\frac{7.6}{7.4}$
	175-177	1.4990	1.0338	248	$\frac{72.5}{72.0}$	$\frac{8.0}{8.2}$
	173-176	1.4976	1.0365	248	$\frac{72.5}{71.8}$	$\frac{8.0}{7.7}$
	183-187	1.5030	1.0426	262	$\frac{73.3}{72.8}$	$\frac{8.4}{8.1}$

Cədvəl 2-də fenolun məlum və tərəfimizdən təklif olunan katalizatorların iştirakında 4-metiltsikloheksenkarbon turşusunun etil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının optimal şəraitlərində çıxımları, seçicilikləri və tərkibləri verilir.

Cədvəl 2-dən görünür ki, təqdim edilmiş katalizatorlar; xüsusi ilə ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y tsikloalkilləşmə reaksiyalarını daha yumşaq şəraitdə aparmağa imkan verir: çıxım (78.3%) və seçicilik (95.7%) yüksək olur.

Cədvəl 2

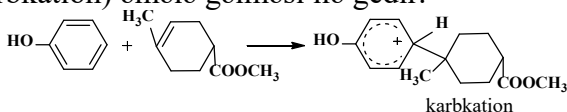
Fenolun müxtəlif katalizatorlar iştirakında 4-metilsikloheksenkarbon turşusunun etil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının müqayisəli göstəriciləri

Katalizatorlar	NaHSO ₄ (məlum)	KY-2 (məlum)	KY-23	Seolit-Y +H ₃ PO ₄
Temperatur, °C	110	120	115	110
Vaxt, saat	5	6	4.5	4
Fenol:efir, mol/mol	2:1	1:1	1:1	1:1
Katalizatorun miqdarı, %	12	10	10	7
Tsikloalkilləşmə reaksiya məhsulların tərkibi, % kütlə				
Tsikloalkilfenil efiri	2.1	2.3	1.3	—
2-Monotsikloalkilfenol	1.9	2.5	1.6	1.4
4-Tsikloalkilfenol	86.7	85.8	91.0	94.4
2,4-Di-tsikloalkilfenol	2.6	2.2	1.2	0.8
2,6-Di-tsikloalkilfenol	1.8	2.0	0.9	0.7
2,4,6-Üç-tsikloalkilfenol	3.3	3.1	2.7	1.9
Qalıq	1.6	2.1	1.3	0.8
Çıxım, %	63.3	66.2	71.6	78.3
Seçicilik, %	87.3	85.4	91.9	95.7

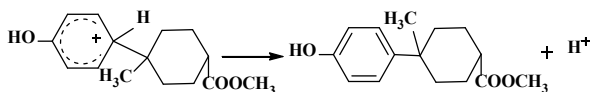
Sonda belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, fenolun mürəkkəb tsiklik efirlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyaları istər KY-23, istərsə də ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorları iştirakında məqsədli məhsulun daha yüksək çıxım və seçiciliklə getməsinə şərait yaradır.

Ədəbiyyat mənbələrinə ³ istinad edərək, fenolun 4-metilsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyasının ehtimal olunan mexanizmini verməyə cəhd etdik.

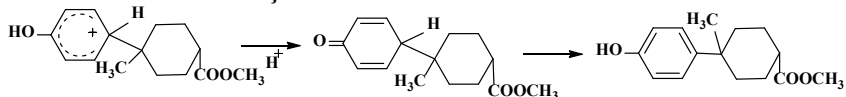
Fenolun alkilləşmə reaksiyası protonlaşdırılmış alkilkationun aromatik nüvənin sp²-hibridləşmiş karbon atomu ilə birləşərək σ-kompleks (karbkation) əmələ gəlməsi ilə gedir.



³ Покровская, С.В., Корбут, Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология, – 2018. № 11, – с. 101-107.



Onu da qeyd etmək lazımdır ki, σ -kompleksinin yuxarıda göstərilən forması hidrosil qrupunun protonunun yüksək mütəhərrikiyi ilə səciyyələnir. Buna görə də bu hidrogen protonu qopmağa və neytral alkilsikloheksadienonun əmələ gəlməsinə meyillidir; alkilsikloheksadienon stabil deyil və tez bir zamanda *para*-tsikloalkilfenola çevrilir.



Tsikloalkilsikloheksadienonların aralıq məhsul kimi alınması fenolun digər elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarından fərqli olaraq fenolun alkilləşmə mexanizminin əsas xüsusiyyəti hesab olunur. Fenolun alkilləşmə reaksiyasında limit mərhələsi karbokationun əmələ gəlməsi hesab olunur. Tsikloheksadienonun əmələ gəlməsi fenola efirin elektrofil təsiri ilə sinxron gedir. Əgər sinxronluq pozulursa, alkilfenil efiri əmələ gəlir və bu da turşunun təsiri ilə asanlıqla alkilfenola izomerləşir [11,12].

4(4-Hidroksifenil)tsikloheksan- və 4(4-hidroksifenil)-4'-metil-tsikloheksankarbon turşularının alkil efirlərinin azot və fosfor tərkibli törəmələrinin sintezi

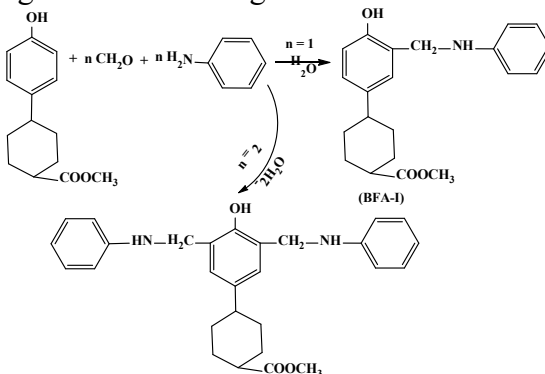
4(4-Hidroksifenil)tsikloheksan- və 4(4-hidroksifenil)-4'-metil-tsikloheksankarbon turşularının alkil efirlərinin formaldehid, anilin və 2,6-di-izopropilanilə aminometilləşmə, üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyaları aparılmışdır.

Efir tərkibli tsikloalkilfenolların Mannix əsaslarının sintezi

Mannix əsaslarının alınması reaksiyalarının sadə, katalizator istifadə etmədən asan getməsi bu reaksiyaların əsas üstün cəhətlərindən biri kimi dəyərləndirilir. Bu reaksiyalar aşağı temperaturlarda aparılır və prosesin həyata keçirilməsi üçün elə də mürəkkəb texnologiya tələb olunmur.

Aşağıda nümunə üçün 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin anilə aminometilləşmə reaksiyalarının sxemi verilir.

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

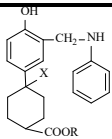


Eyni ilə digər efir tərkibli tsikloalkilfenolların formaldehid və anilinnə aminometilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuş və 49.2-58.4% çıxımla Mannix əsaslarının alındığı müəyyən edilmişdir [2, 4, 14, 17, 18, 22].

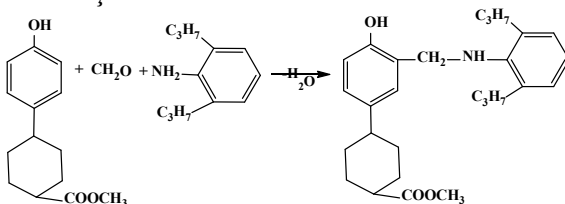
Sintez olunmuş 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksan- və 4(2-hidroksibenzilfenilamin)-4'-metiltsikloheksankarbon turşularının metil və etil efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri təyin edilmişdir və nəticələr 3 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3

4(2-Hidroksibenzilfenilamin)-tsikloheksan- və 4(2-hidroksi-benzilfenilamin)-4'-metiltsikloheksankarbon turşularının metil və etil efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

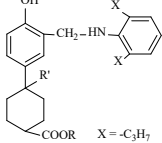
	T _{qayn.} 5 mm c.st., °C	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Hesablanıb, % Tapılıb, %	
					C	H
X = -H; R = -CH ₃ C ₂₁ H ₂₅ O ₃ N	176-179	1.5147	0.9138	339	<u>74.3</u> 73.6	<u>7.4</u> 6.8
X = -CH ₃ ; R = -CH ₃ C ₂₂ H ₂₇ O ₃ N	183-185	1.5375	0.9406	353	<u>74.8</u> 74.5	<u>7.6</u> 7.1
X = -H; R = -C ₂ H ₅ C ₂₂ H ₂₇ O ₃ N	187-190	1.5406	0.9455	353	<u>74.8</u> 74.3	<u>7.6</u> 7.0
X = -CH ₃ ; R = -C ₂ H ₅ C ₂₃ H ₂₉ O ₃ N	194-197	1.5427	0.9510	367	<u>75.2</u> 74.4	<u>7.9</u> 7.3

Efir tərkibli tsikloalkilfenolların formaldehid və 2,6-di-izopropilanilnlə aminometilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Bu reaksiyaların nəticələri 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin 2,6-di-izopropilanilnlə reaksiyası tədqiqi nümunəsində verilmişdir.

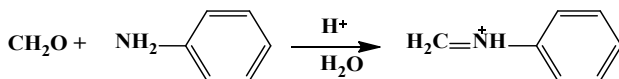


Eyni ilə digər efir tərkibli tsikloalkilfenolların formaldehid və 2,6-di-izopropilanilnlə aminometilləşmə reaksiyaları aparılmış və 68.3-73.3% çıxımla Mannix əsasları alınmışdır [5, 20].

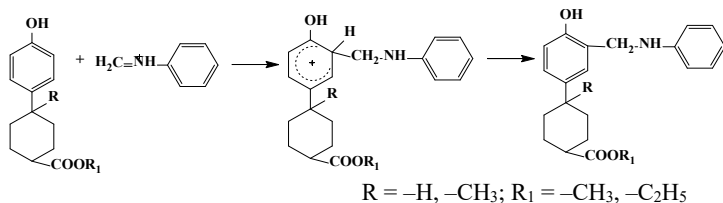
Cədvəl 4
4[2-Hidroksibenzil(2',6'-diizopropil)-fenilamin]tsikloheksankarbon turşularının metil (etil) efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri

 X = -C ₃ H ₇	T _{qayn.} 5 mm c.st., °C	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Hesablanıb, % Tapılıb, %	
					C	H
R ₁ = -H; R = -CH ₃ C ₂₇ H ₃₇ O ₃ N	187-191	1.5420	0.9437	423	$\frac{76.6}{76.2}$	$\frac{8.7}{8.3}$
R ₁ = -CH ₃ ; R = -CH ₃ C ₂₈ H ₃₉ O ₃ N	195-198	1.5473	0.9483	437	$\frac{76.9}{76.3}$	$\frac{8.9}{8.5}$
R ₁ = -H; R = -C ₂ H ₅ C ₂₈ H ₃₉ O ₃ N	203-207	1.5481	0.9527	437	$\frac{76.9}{76.5}$	$\frac{8.9}{8.4}$
R ₁ = -CH ₃ ; R = -C ₂ H ₅ C ₂₉ H ₄₁ O ₃ N	209-213	1.5514	0.9580	451	$\frac{77.2}{76.7}$	$\frac{9.1}{8.7}$

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, formaldehidlə anilinin qarşılıqlı təsirdən imin radikalı alınır:

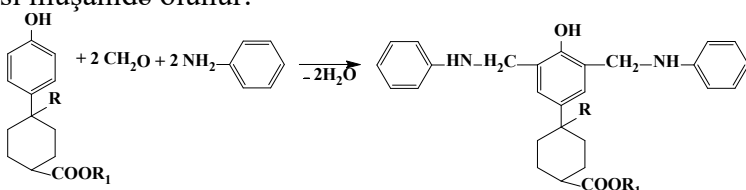


Alınmış həyacanlanmış radikal *para*-tsikloalkilfenolun daha mütəhərrik, *orto*-vəziyyətdəki (OH qrupuna görə) hidrogen atomu ilə kompleks yaradır:

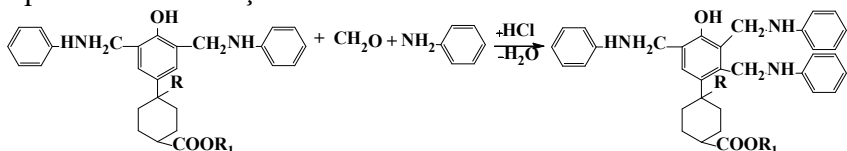


Alınmış kompleks stabil deyil, tez bir zamanda daha stabil formaya keçərək son məhsulu – 2-hidroksi-5-tsikloalkilbenzilfenil-amini verir.

Aminometilləşmə reaksiyasında formaldehid və anilini 2-3 dəfə artıq götürdükdə 2,6-di-əvəz olunmuş anilintsikloalkilfenolların alınması müşahidə olunur:



Zəif turş mühitdə fenolun aromatik həlqəsinə üçüncü anilin fraqmentləri də birləşir:



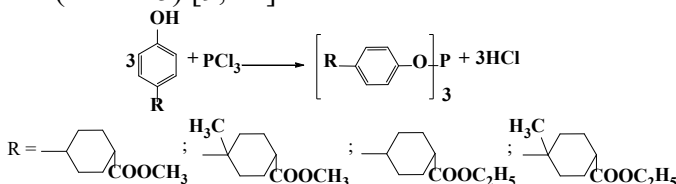
Efir tərkibli tsikloalkilfenolların üçxlorlu fosforla qarşılıqlı təsir reaksiyaları

Alkilfenolların üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyalarının həyata keçirilməsində əsas problemlərdən biri reaksiya prosesində alınmış hidrogen xloridin reaksiya mühitindən kənarlaşdırılmasıdır. Hidrogen xloridin az miqdarının mühitdə qalması turş mühit yaradır ki, bu da arzuolunmaz nəticələrə səbəb olur. Buna görə laboratoriya şəraitində HCl-un akseptoru kimi ikili və ya üçlü aminlərdən istifadə olunur. Sənaye miqyasında, HCl-un aminlərlə tutulması iqtisadi və texnoloji baxımdan əlverişli deyil; bu səbəbdən fosfitləşmə prosesində alınan HCl prosesə daima azot verməklə kənarlaşdırılır.

Aldığımız metil və etil efirlərinin üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyaları tərəfimizdən sistemə həm aminlər (anilin, 2,6-diizopropilanilin) və həm də azot daxil edilməklə aparılmışdır.

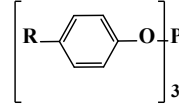
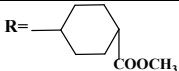
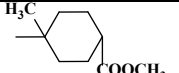
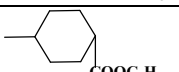
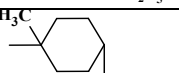
Məqsəd reaksiya nəticəsində alınan HCl-un reaksiya mühitindən tam kənarlaşdırılmasına nail olmaqdır.

Aşağıda 4(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşularının alkil efirlərinin üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyalarının sxemi, sintez olunmuş tsikloalkilfenilfosfitlərin fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi verilir (cədvəl 5) [9, 14].



Cədvəl 5

Sintez olunmuş tsikloalkilfenilfosfitlərin fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi

	$T_{\text{qayn.}}$ 5 mm c.st., °C	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Hesablanıb, % Tapılıb, %		
					C	H	P
	321-327	1.5817	0.0913	730	$\frac{69.0}{68.6}$	$\frac{7.0}{6.3}$	$\frac{4.2}{3.8}$
	328-332	1.5906	1.5906	772	$\frac{70.0}{69.4}$	$\frac{7.4}{6.8}$	$\frac{4.0}{3.5}$
	330-334	1.5925	0.1836	772	$\frac{70.0}{69.5}$	$\frac{7.4}{7.0}$	$\frac{4.0}{3.4}$
	336-338	1.6023	0.1875	814	$\frac{70.8}{70.2}$	$\frac{7.7}{7.1}$	$\frac{3.8}{3.3}$

4(4-Hidroksifenil)tsikloheksan- və 4(4-hidroksifenil)-4'-metiltsikloheksankarbon turşularının alkil efirlərinin N- və P-tərkibli törəmələrinin istifadə sahələri

Sintez olunmuş metil-, etil efirlərinin azot və fosfor tərkibli törəmələrinin yağlarda, yanacaqlarda antioksidant, termo- və fotostabilizator kimi sınaqları aparılmışdır.

Təklif olunan antioksidantların struktur tərkibində metil və etil efirləri fraqmentlərinin olması onların yanacaqlarda həll olunmasını

xeyli sürətləndirir ki, bu da onun keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşmasına səbəb olur.

Sintez olunmuş 4-hidroksi-3(2,6-di-izopropilfenilaminobenzil)-tsikloheksan və 4-hidroksi-3(2,6-di-izopropilfenilaminobenzil)-4'-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil və etil efirləri dizel yanacağında (DY) ГОСТ 9144 uyğun olaraq antioksidant (AO) kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

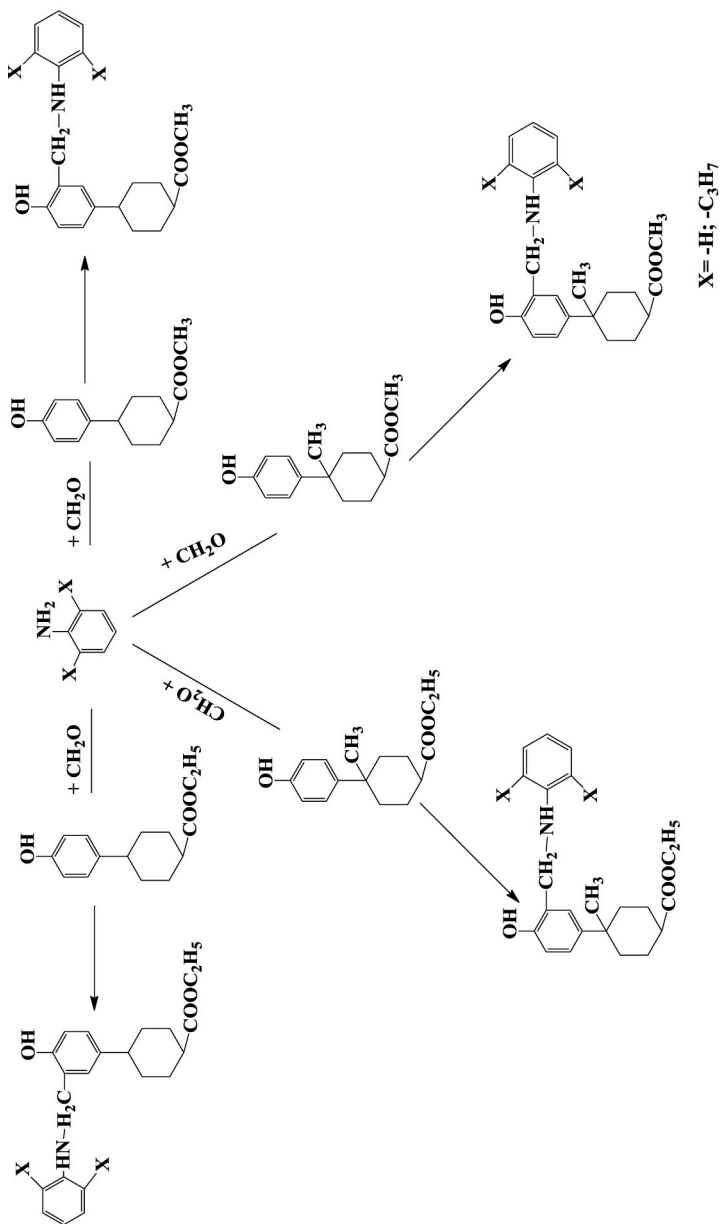
Nümunələrin antioksidant kimi keyfiyyət göstəriciləri dizel yanacağında 120°C temperaturda, 4 saat müddətində ЛСАРТ *apar*atında oksidləşmə prosesində təyin edilmişdir. Dizel yanacağına 0.004% miqdarında məlum və təklif etdiyimiz antioksidantlar əlavə olunaraq nümunələr hazırlanmışdır. Sonra ilkin dizel yanacağının və antioksidantlar əlavə olunmuş nümunələrin 120°C temperaturda, 4 saat müddətində oksidləşməsindən sonra yanacaqda əmələ gələn çöküntünün miqdarı təyin edilmişdir.

Dizel yanacağına təklif olunan və məlum antioksidantların müqayisəli sınaqlarının nəticələri 6 sayılı cədvəldə verilir.

Cədvəldən göründüyü kimi, təklif olunmuş nümunələr dizel yanacağına əlavə olunduqda digər məlum antioksidantlarla müqayisədə 120°C temperaturda, 4 saat müddətində oksidləşmədən sonra (5), (7) nümunələri əlavə olunmuş DY-da çöküntünün cüzi miqdarda ($0.2-0.3 \text{ mq/100 sm}^{-3}$) çöküntünün alındığı, (6) və (8) nümunələrində isə əmələ gəlmədiyi müşahidə edilmişdir [2, 18, 26].

Beləliklə, sintez olunmuş efir tərkibli benzilfenilaminlər dizel yanacağına antioksidant kimi təklif oluna bilər.

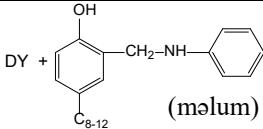
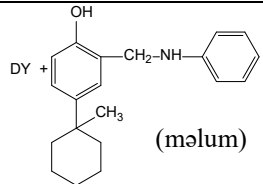
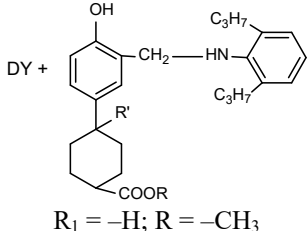
Tərəfimizdən sintez olunmuş üç[4(tsikloheksankarbon- və 4(4'-metiltsikloheksankarbon turşusunun alkil efiri)oksifenil]fosfitlərin T-46 turbin yağında antioksidant kimi sınaqları aparılmışdır. Mövcud fosfitlərdən fərqli olaraq, təklif olunan fosfitlərin kimyəvi quruluşlarında $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ qruplarının olması onların yağlarda həll olmasını sürətləndirir və eyni zamanda peroksid radikallarının rekombinasiya qabiliyyətini artırır. Bu səbəbdən təqdim olunan antioksidantların təsir səmərəliliyi xeyli artmış olur və oksidləşmədən sonra çöküntünün miqdarı 0.23-0.27% təşkil edir.



Şəkil 3. 4-Hidroksifeniltsikloheksanarbon turşusunun metil və etil efirlərinin formaldehid və anilinlərlə aminometilləşmə reaksiyalarının sxemi

Cədvəl 6

**Təklif olunan tsikloalkilbenzilfenilaminlərin və məlum
aminlərin dizel yanacağında antioksidant kimi sınaqlarının
nəticələri**

DY nümunələri	AO	AO miqdarı, %	Çöküntünün miqdarı, mq/100 sm ³
1.	DY (AO əlavə olunmadan)	—	4.35
2.	DY + ionol	0.004	1.0
3.	 (məlum)	0.004	0.9
4.	 (məlum)	0.004	0.7
5.	 R ₁ = -H; R = -CH ₃	0.004	0.2
6.	R ₁ = -CH ₃ ; R = -CH ₃	0.004	0
7.	R ₁ = -H; R = -C ₂ H ₅	0.004	0.3
8.	R ₁ = -CH ₃ ; R = -C ₂ H ₅	0.004	0

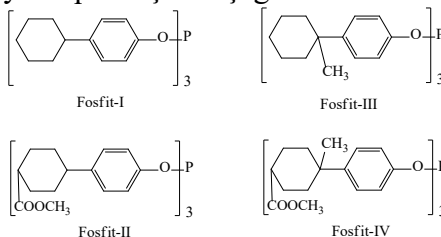
ДК-НАМИ cihazında sınaqlar aparılaraq nümunələrin oksidləşmədən əvvəl və 20 saat müddətində oksidləşmədən sonra kinetik özlülükləri müəyyən edilmiş, özlülük artımına görə antioksidantların səmərəliliyi qiymətləndirilmişdir. Fosfitlərin T-46 turbin yağında antioksidant (AO) kimi sınaqlarının nəticəsində məlum olmuşdur ki, təqdim olunmuş fosfitlər sənayedə istifadə olunan məlum Фосфит-НФ və üç[*para*-(alkil)-fenil]-fosfit antioksidantları ilə müqayisədə 200°C temperaturda, 20 saat oksidləşmədən sonra özlülük artımı məlum antioksidantlardan

(6.75%) fərqli olaraq 4.1-4.7% təşkil edir. Təklif etdiyimiz fosfitlər əlavə olunduqda yağda çöküntünün miqdarı çox cüzi (0.23-0.27%) olur. Beləliklə, sintez olunmuş üç[4(tsikloheksan- və 4-metiltsikloheksankarbon turşularının etil efirləri)-oksifenil]fosfitlər T-46 turbin yağına antioksidant kimi istifadəyə tövsiyə oluna bilər [23, 25].

Aparığımız tədqiqatlarda hemilüminessensiya üsulu ilə fosfit əlavə olunmamış və əlavə olunmuş 180-360°C temperaturda qayna-yan dizel yanacağına fotooksidləşmə prosesi tədqiq olunmuşdur.

Dizel yanacağına stabilizator kimi məlum üç[*para*(tsikloheksil)-fenil]fosfit (I), üç[*para*(1-metiltsikloheksil)-fenil]fosfit (III) və bizim təqdim etdiyimiz üç[4(tsikloheksankarbon turşusunun metil efiri)-4-oksifenil]fosfit (II), üç[4(4-metiltsikloheksankarbon turşusunun metil efiri)-4-oksifenil]fosfit (IV) yoxlanılmışdır.

Bu fosfitlərin kimyəvi quruluşları aşağıda verilir.



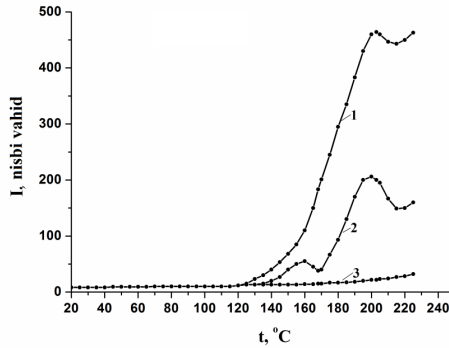
Təqdim olunmuş fosfitlərin antioksidləşdirici fəallığı onların hemilüminessensiya (XL) stabilləşdirmə dərəcəsi ilə ölçülür.

Stabilizatorların kimyəvi quruluşlarına nəzər yetirsək görərik ki, tərəfimizdən təqdim olunmuş fosfitlərin tərkiblərində məlum fosfitlərdən fərqli olaraq polyar efir qrupları (–COOCH₃) var. Məlumdur ki, kimyəvi əlavələrin tərkibində polyar efir qruplarının olması onların həllolunma qabiliyyətlərini xeyli artırmış olur və bu dizel yanacağına digər göstəricilərinə də müsbət təsir göstərir.

Nümunə üçün 4 sayılı şəkildə dizel yanacağına stabilizatorlar (I) və (II) əlavə olunmazdan əvvəl (əyri 1) və sonra (əyri 2,3) termo-hemilüminessensiya (TXL) ayrıləri verilir.

Şəkildən görünür ki, 20-220°C temperatur həddində dizel yanacağına TXL intensivliyi fasiləsiz artımı müşahidə olunur (əyri 1). Dizel yanacağına I və II stabilizatorları əlavə olunduqdan sonra TXL intensivliyi azalır (əyri 1,2). Bu zaman fosfit- I-in dizel yanacağına təsir səmərəliliyi 2.632 olur; 167°C və 216°C tempera-

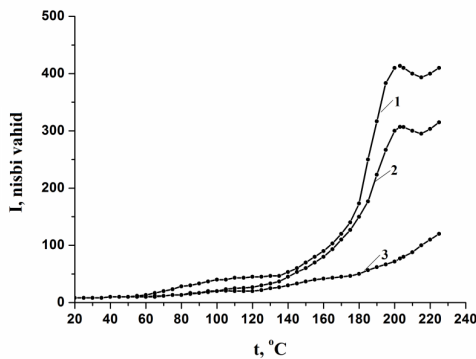
turlarda TXL əyriləri minimum olur. Fosfit- I-dən fərqli fosfit- II-nin TXL səmərəliliyi (əyri 3) xeyli artmış olur və 12.597 təşkil edir.



Şəkil 4. Stabilizator əlavə olunmamış (əyri 1), I (2), II (3) stabilizatorları əlavə olunmuş dizel yanacağıının TXL əyriləri

Şəkil 5-də dizel yanacağıına I və II fosfitlərinin əlavə olunmazdan əvvəl və sonra fototermohemilüminessensiya (FTXL) əyriləri verilir.

Şəkildən görünür ki, 20-220°C temperaturda dizel yanacağıının FTXL iki maksimumda 115 və 205°C (əyri 1) müşahidə olunur. Dizel yanacağıına fosfit- I əlavə olunduqda FTXL intensivliyi azalır (əyri 2). Fosfit- II əlavə olunduqda dizel yanacağıının FTXL yüksək temperaturda (205°C-də) intensivliyi aşağı düşür (əyri 3). I və II fosfitlərinin FXTL səmərəliliyi müvafiq olaraq 1.354 və 3.406 təşkil edir.



Şəkil 5. Stabilizator əlavə olunmamış (əyri 1) və stabilizatorlar I (2), II (3) əlavə olunmuş dizel yanacağıının FTXL əyriləri

Beləliklə, aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərir ki, dizel

yanacağıının həm termiki, həm də fototermiki oksidləşmə proseslərində onlara əlavə olunmuş stabilizatorlar içərisində mürəkkəb tsiklik efir tərkibli üç[4(tsikloheksankarbon turşusunun metil efiri)-4-oksifenil]fosfit daha səmərəli nəticə göstərmişdir [13].

Eyni ilə məlum fosfit- III və sintez olunmuş fosfit-IV kimyəvi birləşmələrin dizel yanacağıında termiki və fototermiki oksidləşmə proseslərində stabilizator kimi müqayisəli sınaqları aparılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, dizel yanacağına sintez olunmuş fosfitlər stabilizator kimi əlavə olunduqda termo- və fototermo hemilüminessensiyada təsir səmərəliliyi müvafiq olaraq 9.868-12.597 və 2.737-3.406 olur. Bu da məlum stabilizatorların təsir səmərəliliyindən ~ 3 dəfə yüksəkdir [8, 24, 27].

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə fenolun tsikloheksen- və 4-metiltsikloheksenkarbon turşularının metil(etil) efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyaları KY-23 katalizatoru iştirakında tədqiq olunmuş, kinetik amillərin məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tapılmış optimal şəraitlərində (temperatur 110-120 °C, vaxt 4-5 saat, ilkin komponentlərin 1:1 mol nisbətləri, katalizatorun miqdarı 7-10%) çıxım götürülən fenola görə 68.4-76.5%, seçicilik isə məqsədli məhsula görə 89.5-94.4% olur [1, 4, 9, 10, 12].

2. Fenolun ortofosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakı ilə tsikloheksen- və 4-metiltsikloheksenkarbon turşularının metil(etil) efirləri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, məqsədli məhsulların alınmasının optimal şəraitində (temperatur 110-120 °C, vaxt 4-5 saat, ilkin komponentlərin 1:1 mol nisbətləri, katalizatorun miqdarı 7-10%) çıxımlar götürülən fenola görə 74.3-78.3%, seçicilik isə məqsədli məhsula görə 93.8-95.7% təşkil edir [3, 6, 15, 21, 22, 23].

3. Reaksiya üçün götürülmüş mürəkkəb tsiklik efirlərin kimyəvi strukturlarının katalizatorların təbiətinin, kinetik *parametrlərinin* məqsədli məhsulların çıxımına, seçiciliyinə və tsikloalkilləşmə prosesinin istiqamətinə təsiri tədqiq edilmişdir. Tsikloalkilləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və ehtimal

olunan mexanizmi verilmişdir [7, 11, 12].

4. İlk dəfə *para*-tsikloalkilfenolların formaldehid və anilinlə (2,6-diizopropilanilinlə) aminometilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, aminometilləşmə reaksiyalarının müəyyən edilmiş optimal şəraitlərində (temperatur 80 °C, vaxt 2-2.5 saat) alınmış tsikloalkilbenzilfenilaminlərin götürülən *para*-tsikloalkilfenola görə çıxımı 49.2-58.4% təşkil edir [2, 4, 5, 16, 17, 19, 20, 22, 23].

5. İlk dəfə mürəkkəb tsiklik efir tərkibli *para*-tsikloalkilfenolların üçxlorlu fosforla fosfitləşmə reaksiyası nəticəsində üç[*para*-(tsikloalkil)-oksifenil]fosfitlər sintez olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 70-75°C temperaturda, 4-4.5 saat reaksiya müddətində, *para*-tsikloalkilfenolun PCl_3 -ə 3:1 mol nisbətində fosfitlərin çıxımı 75.8-85.6% təşkil edir [8, 9, 14].

6. Sintez olunmuş 4[4-hidroksi-3(fenilaminometil)]-tsikloheksan- və 4[4-hidroksi-3-(fenilaminometil)]-4'-metiltsikloheksankarbon turşularının alkil efirləri dizel yanacağına antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, dizel yanacağına təklif olunan mürəkkəb tsiklik efir tərkibli *para*-tsikloalkilfenollar əsasında alınmış benzilfenilaminlər (0.004%) əlavə olunduqda 120°C temperaturda, 4 saat müddətində oksidləşmədə məlum antioksidantlardan fərqli olaraq dizel yanacağına çöküntü əmələ gəlmir [2, 14, 18, 20, 26].

7. Üç[4(tsikloheksan- və 4(4'-metiltsikloheksankarbon turşularının alkil efirləri)oksifenil]fosfitlər T-46 turbin yağında antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, təklif olunan fosfitlər yağda 0.5% əlavə olunduqda onun DÜİST 11063-77-ə görə özlülük artımı 4.1-4.7%; çöküntünün miqdarı 0.23-0.27% təşkil edir. Bu göstəricilər ilkin distillat yağında uyğun olaraq 10.76 və 2.17% olur [23, 25].

8. Sintez olunmuş tsikloalkilfenilfosfitlərin dizel yanacağına termo- və fotostabilizator kimi sınaqları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, dizel yanacağına sintez olunmuş fosfitlər stabilizator kimi əlavə olunduqda termo- və fototermoxemilyuminessensiyada təsir səmərəliliyi müvafiq olaraq 9.868-12.597 və 2.737-3.406 olur.

Bu da məlum stabilizatorların təsir səmərəliliyindən ~ 3 dəfə yüksəkdir [8, 13, 24, 27].

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMI ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Нагиева, М.В., Багирзаде, Р.З., Расулов, Ч.К. Синтез метиловых эфиров 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновых кислот // Qafqaz Universiteti gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransının materialları, – Bakı: – 17-18 aprel, – 2015 – s.254.
2. Nağıyeva, M.V., Rəsulov, Ç.Q., Əliyeva, S.Q., Nəzərov, İ.Q., Quliyeva, E.M. Dizel yanacağı üçün tsikloalkilfenol əsaslı yeni antioksidantların alınması // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda elmi konf.materalları, – Gəncə: – 4-5 may, – 2018, – s.304.
3. Нагиева, М.В., Агамалиев, З.З., Мирзоев, В.Г., Расулов Ч.К. Фосфорсодержащие цеолиты – эффективные катализаторы для реакции циклоалкилирования фенола // XII Международная конференция по нефтехимии, – Звенигород: – 17-21 сентябрь, – 2018, – с. 449-450.
4. Нагиева, М.В. Синтез метиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)-4-метил- и (4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот и их аминометилированных производных / М.В.Нагиева, Ч.К. Расулов, С.Г. Алиева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2018. № 6, – с.38-42.
5. Nağıyeva, M.V., Rəsulov, Ç.Q., Əliyeva, S.Q., Nəzərov, İ.Q., Quliyeva, E.M. Mürəkkəb efir tərkibli tsikloalkilfenolların Mannix əsaslarının alınması və dizel yanacağında antioksidant kimi sınaqları // Akad. V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” adlı Beynəlxalq elmi. konf., – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – s.91.
6. Нагиева, М.В. Циклоалкилирование фенола метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии фосфорсодержащего цеолита / М.В. Нагиева, З.З. Агамалиев, А.М. Мамедов [и др.] // Мир нефтепродуктов, – Москва: – 2018. № 9, – с.21-26.

7. Нагиева, М.В. Оптимизация процесса синтеза метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты / М.В.Нагиева, Р.П. Джафаров, Ч.К. Расулов [и др.] // Вестник Пермского Нац.иссл.политех. Университета, Химическая технология и биотехнология, – Пермь: – 2018. № 4, – с.151-162.
8. Мамедов, А.П. Влияние фотооблучения и ингибиторов на основе фосфита на хемилюминесценцию дизельного топлива / А.П. Мамедов, Ч.К. Расулов, М.В. Нагиева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2018. № 9, – с.26-30.
9. Naghiyeva, M.V. Synthesis of ethyl esters of 4(4-hydroxyphenyl)- and 4'-mehtyl-(4- hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acid and their phosphited derivatives / M.V.Naghiyeva, Ch.K. Rasulov, F.F. Mamadov [et al.] // Processes of petrochemistry and oil refining, – Baku: – 2018. vol.19, No 4, – pp.13-20.
10. Нагиева, М.В. Взаимодействие фенола с этиловыми эфирами циклогексен и 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора КУ-23 / М.В.Нагиева, З.З. Агамалиев, Ч.К. Расулов [и др.] // Нефтегазохимия, – Москва: – 2018. № 4, – с.30-34.
11. Nağıyeva, M.V. Fenolun 4-metiltsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi / M.V.Nağıyeva, R.P. Cəfərov, Ç.Q. Rəsulov // Milli Aviasiya Akademiyası “Elmi məcmuələr”, – Bakı: – 2019. cild 21, № 1, – s.31-35.
12. Нагиева, М.В. Кинетические закономерности и механизм реакции синтеза метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)-циклогексанкарбоновой кислоты / М.В. Нагиева, Р.П.Джафаров, И.И. Алекперова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2019. № 3, – с.26-28.
13. Мамедов, А.П. Влияние ингибиторов на основе производных фосфита на хемилюминесценцию при фото- и термоокислении дизельного топлива / А.П.Мамедов, Ч.К.Расулов, М.В.Нагиева [и др.] // Химия и химическая технология, – Иваново: – 2019. т.62, вып.3, – с.76-82.
14. Нагиева, М.В. Синтез N,P-содержащих производных циклоалкилфенолов- антиоксидантов к дизельному топливу и мотор-

ному маслу // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», – Москва: – 8-12 апрель, – 2019, – с.619.

15. Нагиева, М.В. Агамалиев, З.З., Расулов, Ч.К. Применение фосфорсодержащего цеолита в процессе циклоалкилирования фенола метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислотой // V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», – Новосибирск: – 16-18 мая, – 2019, – с.24-26.

16. Нагиева, М.В., Расулов, Ч.К. Взаимодействие метиловых и этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот морфолином // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları, – Gəncə: – 4-5 may, – 2019, – s.248-250.

17. Нагиева, М.В., Агамалиев, З.З., Алекперова, И.И., Расулов, Ч.К. Синтез аминометилированных производных метиловых эфиров циклогексанкарбоновых кислот // XV Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные и композиционные материалы. Микитаевские чтения», – Нальчик: – 3-7 июля, – 2019, – с. 292-295.

18. Naghiyeva, M.V., Aghamaliyev, Z.Z., Rasulov, Ch.K. Synthesis of cycloalkylphenol Munnich's bases // International Conference “Achievements and perspectives of modern chemistry”, – Republic of Moldova, Chisinau: – 9-11 october, – 2019, – p. 232.

19. Нагиева, М.В. Синтез аминометилированных производных этиловых эфиров 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновых кислот // “Müasir kimyanın aktual problemləri”, AMEA NKPI-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq konf. – Bakı: – 2-4 oktyabr, – 2019, – с.184.

20. Нагиева, М.В., Алиева, С.Г., Кулиева, Э.М., Расулов, Ч.К. Синтез циклоалкилфенольных оснований Манниха // “Müasir kimyanın aktual problemləri”, AMEA NKPI-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq konf., – Bakı: – 2-4 oktyabr, – 2019, – с.180.

21. Нагиева, М.В. Синтез этиловых эфиров 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метил-циклогексанкарбоновой кислоты // Международ. науч.конф. «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии», – Сумгаит: – 28-29 ноябрь, – 2019, – с. 38-39.
22. Нагиева, М.В. Синтез этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот и их аминометилированных производных // Химия и химическая технология, – Иваново: – 2020. v. 63. № 4, – с. 22-27.
23. Нагиева, М.В. Синтез аминометилированных производных этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот и изучение их антиокислительных свойств // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2020. № 2, – с.14-18.
24. Nağıyeva, M.V., Üç[4(tskiloheksan- və 4-metiltsikloheksan-karbon turşularının metil efirləri)oksifenil]fosfitlər dizel yanacağına termo- və fotostabilizatorlar kimi, İxtira İ 2020 0025, Azərbaycan Respublikası / Abbasov V.M., Məmmədov Ə.P., Rəsulov Ç.Q. [və b.].
25. Nağıyeva, M.V. Üç[4(tskiloheksan- və 4-metiltsikloheksan-karbon turşularının metil efirləri)oksifenil]fosfitlər T-46 turbin yağına antioksidant kimi, İxtira İ 2020 0086, Azərbaycan Respublikası / Abbasov V.M., Rəsulov Ç.Q., Ağamalıyev Z.Z.[və b.].
26. Nağıyeva, M.V., 4[4-Hidroksi-3(2,6-di-izopropilfenilamino-benzil)]tsikloheksan- və 4'-metiltsikloheksankarbon turşularının alkil efirləri dizel yanacağına antioksidant, İxtira İ 2021 0029, Azərbaycan Respublikası / Abbasov V.M., Rəsulov Ç.Q., Əliyeva S.Q. [və b.].
27. Нагиева, М.В., Три[4(метиловые эфиры циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)-оксифенил]фосфиты в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу, Евразийский патент № 036896 / Аббасов В.М., Мамедов А.П., Расулов Ч.К. [и др.], 2021.

Dissertasiyanın müdafiəsi 12 oktyabr 2021 il tarixində saat 14⁰⁰ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.nkpi.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 12 iyul 2021 il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.07.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 38574

Tiraj: 100