

УДК 678.742.3.048.

## О,О-ДИЦИКЛОАЛКИЛФЕНИЛДИТИОФОСФАТЫ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

М.Х.Мамедов, Е.И.Маркова, С.Р.Рафиева, А.М.Тагиева, Н.Ф.Джанибеков

*Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025 г. Баку, пр.Ходжалы, 30  
E-mail:j.nazil@yahoo.com, jnazil@mail.ru*

*На основе циклоалкилфенолов синтезирован и охарактеризован ряд новых дитиофосфорных производных, их металлических комплексов и солей (Ni, Co, Cu, Zn), которые исследованы в качестве антиокислительных и антикоррозионных присадок к моторному маслу. Установлено, что металлдитиофосфаты эффективно защищают масло против его окисления, увеличивают его коррозионостойкость даже при 5-тикратно меньших концентрациях, чем близкая по структуре присадка ИХП-2, применяемая в промышленности.*

**Ключевые слова:** *дициклоалкилфенилдитиофосфаты, антиокислительные и антикоррозионные присадки, циклоалкилфенолы*

Несмотря на то, что дитиофосфаты металлов широко исследованы и некоторые их представители масштабно используются в промышленности в качестве присадок к маслам, интерес к этой области не уменьшается [1-6].

С другой стороны, ужесточение требований к современным моторным маслам

требует создание новых более эффективных и многофункциональных присадок к ним.

Исходя из вышесказанного, целью настоящей работы был синтез ряда новых дитиофосфатов металлов на основе 4-циклоалкил-2-метилфенолов и исследование возможности их применения в качестве присадок к моторному маслу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные циклоалкилфенолы были синтезированы алкилированием о-крезола 1-метилциклопентеном, 1-метил- и 3-метилциклогексеном в присутствии в качестве катализатора КУ-2 в Н-форме [7].

Ход реакции, промежуточные и конечные продукты исследовались аналитическими, спектральными методами (ИКС, ПМР-спектrophотометрия) и ДТА.

ИКС снимались на спектрофотометре Specord M-80 на KBr, ПМР – на спектрометре BS-487 (Tesla) при рабочей частоте 80 МГц, в CCl<sub>4</sub> (стандарт ГМДС), ДТА - на Дериватографе МОМ «Перкин-Эльмер», среда - воздух, чувствительность весов-1/100мг, навеска-100мг, эталон – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость нагрева - 3 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**1. Фосфоросернение циклоалкилфенолов.** Процесс фосфоросернения 4-1'-метилциклопентил-, 4-1'-метилциклогексил- и 4-3'-метилциклогексилфенолов пентасульфидом фосфора проводился в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и линиями подачи реагентов и

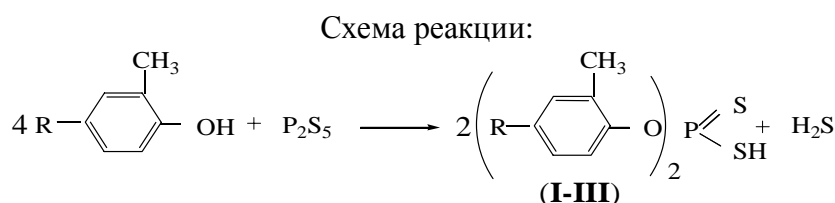
отвода сероводорода, по методике близкой [8].

Расчетное количество циклоалкилфенолов (4моль) подавали в реактор, туда же подавали растворитель (толуол). Смесь нагревалась до 70-80°C и при перемешивании по частям подавали тонкоизмельченный P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (или его суспензия в толуоле). После

подачи всего количества  $P_2S_5$  температура поднималась до температуры кипения растворителя ( $\sim 110^\circ C$ ) и реакция продолжалась до полного выделения  $H_2S$ . Для более полного удаления  $H_2S$  реакция проводилась под небольшим вакуумом (650-670 мм рт.ст), а после её завершения через реакционную массу в течение 20-30 мин пропускали азот. С целью контроля количества выделившегося

$H_2S$ , последний пропускали через водный раствор  $CdCl_2$  и по количеству выпавшего  $CdS$  определяли количество образовавшегося  $H_2S$ . Таким образом контролировался ход протекания реакции.

Полученные О,О-дизамещенные дитиофосфаты представляют собой густую жидкость, с характерным запахом.



где R- 1-метил-(I), 3-метилциклогексил (II) и 1-метилциклопентил (III).

Характеристики синтезированных О,О-дизамещенных дитиофосфорных кислот представлены в таблице 1

Интерпретация ИК-спектров дитиофосфорных кислот показала, что в них взамен широкой полосы в области  $3600-3400 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей частично экранированную ОН группу, имеющуюся в исходных алкилфенолах, появляются полосы при  $2545$  (соед. I),  $2535$  (соед. II) и  $2530 \text{ см}^{-1}$  (соед. III), соответствующие валентным колебаниям S-H группы. Полоса в области

$2380$  и  $2330 \text{ см}^{-1}$  может быть интерпретирована как групповое колебание  $\begin{matrix} -O- \\ \diagup \quad \diagdown \\ S^- \end{matrix}$ . Валентные колебания в области  $560-550 \text{ см}^{-1}$ , а также в области  $670-645 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к связям P-S и P=S, соответственно. Кроме этого, в спектре имеются полосы в области  $1020$  и  $1070 \text{ см}^{-1}$  (циклоалкильное кольцо),  $820-760 \text{ см}^{-1}$  (3 замещение в ароматическом ядре),  $1210 \text{ см}^{-1}$  – колебание группы P-O-Ar.

Таблица 1. Физико-химические константы и аналитические данные дитиофосфорных кислот

Соединение №	Выход, %	Брутто-формула	Мол. масса	Элементный состав, %			Внешний вид
				С	Н	Р	
				Найд. Вычис.	Найд. Вычис.	Найд. Вычис.	
I	97.32	$C_{28}H_{39}O_2PS_2$	502	66.61/66.93	8.23/7.79	6.01/6.18	Густая корич. жидкость
II	96.72	$C_{28}H_{39}PS_2$	502	-	-	6.02/6.18	—//—
III	97.4	$C_{26}H_{35}O_2PS_2$	474	66.23/65.82	7.73/7.79	6.13/6.54	—//—

В ПМР спектрах,  $\delta$ (м.д.) отсутствует пик водорода ОН группы, присущий исходным циклоалкилфенолам (1H 5.80; 5.60 и 5.40 - соответственно соединениям I, II и III). Взамен появляется пик в области 3.5 и 3.4 (в зависимости от структуры соединения), который относится к водороду группы S-H. Кроме указанных, в спектрах имеются пики  $CH_2$  (циклопентана 8H 1.28 и циклогексана 1.30 и 1.32);  $CH_3$ , связанного с цик-

лопентановым кольцом 3H 1.30; с циклогексановым кольцом 3H 1.20 и 1.26,  $CH_3$ , связанного с ароматическим ядром 3H 2.19 (соед. III), 2.20 (соед. I и II). Водороды ароматического ядра – 6H 7.20-7.80.

### II. Получение металлдитиофосфатов.

Установлено, что дитиофосфорные кислоты получают почти с теоретическими выходами, поэтому они не выделялись и непосредственно в толуольном растворе подвер-

гались нейтрализации 10%-ным водным раствором NaOH. Ввиду того, что реакция нейтрализации сильно экзотермична, необходимо интенсивное охлаждение реакционной массы. Подачу щелочи проводили с такой скоростью, чтобы температура реакции не поднималась выше 20-25°C, т.к. при более высоких температурах происходил гидролиз кислоты.

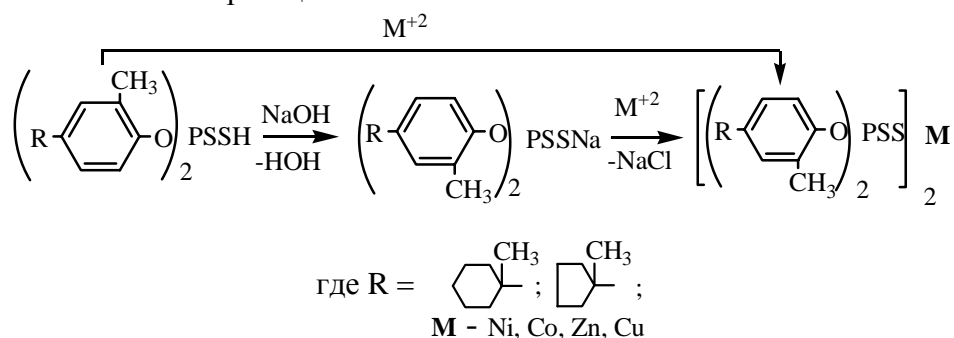
Для контроля периодически определяли кислотность среды и нейтрализацию проводили до pH=7 или слабокислой. По завершении реакции, после отстоя в течение 1.5-2.0 часов, водный слой, содержащий натриевую соль соответствующей кислоты, отделяли от органического слоя и подавали на обменную реакцию.

Нейтрализацией также определяли и чистоту дитиофосфорных кислот. Установлено, что они имеют достаточно высокую степень чистоты (99.0-99.5%).

Соли и комплексы металлов дизамещенных дитиофосфорных кислот получали обменной реакцией водного раствора полученной на предыдущей стадии натриевой соли соответствующей дизамещенной дитиофосфорной кислоты и 70-75%-ным водным раствором соответствующего хлорида металла (соотношение натриевой соли к хлориду металла – 2:1). Реакцию проводили при комнатной температуре при перемешивании. По мере подачи из раствора высаживались соответствующие соли и комплексы дизамещенных дитиофосфатов. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили при температуре 60-70°C под вакуумом.

Реакцию также можно осуществить непосредственным взаимодействием дитиофосфорной кислоты с хлоридами металлов, минуя стадию нейтрализации

Схема реакции:



Физико-химические и аналитические данные полученных дитиофосфатов металлов представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Физико-химические константы и аналитические данные О,О-ди-[4-(1'-метилциклоалкил-6-метил)фенил]дитиофосфатов металлов

Соединения №	Выход, масс. %	Т.пл., °С	Мол. масса	Элементный состав, %			Внешний вид кристаллов
				С	Н	Р	
				Найд./Выч.	Найд./Выч.	Найд./Выч.	
(I) <sub>2</sub> -Ni	94.6	70	1062.7	64.01/63.24	7.80/7.15	6.11/5.83	Фиолетовые
(I) <sub>2</sub> -Co	93.4	42	1062.9	-	-	6.04/5.83	Тем.-зеленые
(I) <sub>2</sub> -Cu	94.3	85	1065.5	-	-	5.61/5.82	Тем.-желтые
(I) <sub>2</sub> -Zn	95.2	40	1069.4	-	-	5.49/5.80	Белые
(III) <sub>2</sub> -Ni	96.3	95	1002.7	61.83/62.23	7.02/6.78	5.73/6.18	Свет.-фиолет.
(III) <sub>2</sub> -Co	94.3	135	1002.9	-	-	5.69/6.18	Зеленые

(III) <sub>2</sub> -Cu	95.6	90	1007.5	-	-	5.74/6.15	Желтые
(III) <sub>2</sub> -Zn	95.8	113	1009.3	-	-	5.82/6.14	Белые

Установлено, что в ИК-спектрах всех металлокомплексов отсутствуют полосы колебания в области 2545-2530 см<sup>-1</sup>, присущие валентным колебаниям группы S-H. Все остальные полосы поглощения, характеризующие колебания групп и др., имеются в ИК-спектрах с небольшими изменениями показателей.

**III. Антиокислительные и противокоррозионные свойства О,О-дизамещенных дитиофосфатов металлов.** Прежде чем приступить к изучению полезных свойств синтезированных соединений, необходимо было исследовать температурные характеристики дитиофосфатов металлов с целью установления их термостабильности в условиях эксплуатации масла. Было уста-

новлено, что эти соединения термически стабильны при температурах выше 200-234°C, в зависимости от природы металла, входящего в состав комплекса [9].

Далее изучались антиокислительные и противокоррозионные свойства некоторых комплексов О,О-ди-(4-1'-метилциклогексилфенил)-дитиофосфорной кислоты (I) на моторном масле М-8. В качестве эталона была взята используемая в промышленности присадка ИХП-21, представляющая собой почти структурный аналог испытуемых соединений, а именно, бариевую соль метиленимино-бис-4-алкилфенилдитиофосфорной кислоты.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Результаты исследования антиокислительных свойств дитиофосфатов металлов на моторном масле М-8 (ГОСТ 11063-77) T=200°C, время окисления – 20 часов.

Композиция	Количество добавки, % масс	Вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	Вязкость при 100°C после окисления, мм <sup>2</sup> /с	Увеличение вязкости, %	Количество осадка, %
М-8 (после 10 часов окисления)	-	7.95	9.23	16.10	4.47
М-8+ (I) <sub>2</sub> -Zn	0.10	7.96	10.50	32.08	4.27
	0.25	7.95	10.08	26.79	3.76
	0.5	7.96	8.98	12.81	2.90
М-8+ (I) <sub>2</sub> -Co	0.2	7.95	9.27	16.60	3.42
	0.4	7.96	9.08	14.07	3.08
	0.5	8.01	8.99	12.23	2.76
М-8+ (I) <sub>2</sub> -Cu	0.1	7.96	10.50	16.10	4.20
	0.2	7.99	10.21	16.00	4.23
	0.5	7.01	10.08	16.00	4.31
	1.0	8.03	9.76	15.97	4.30
М-8+ (I) <sub>2</sub> -Ni	0.1	7.95	9.21	15.85	3.45
	0.2	7.96	9.17	15.20	3.38
	0.5	8.04	9.12	13.43	2.90
	1.0	8.27	9.34	12.94	2.76
М-8+ИХП-21	2.1	8.01	9.31	16.23	2.49

По данным исследований было установлено, что все дитиофосфаты эффективно ингибируют процесс окисления масла М-8, и даже при 5-тикратно низких концентрациях, показывают ингибирующий

эффект на уровне широко используемой в промышленности присадки ИХП-21.

Наибольшую эффективность показывают Ni, Co и Zn-дитиофосфаты. Cu-дитиофосфаты по антиокислительной

эффективности уступают первым.

Некоторые металлокомплексы О,О-ди-4-1'-метилциклогексил- (I) и 4-1'-метилциклопентил-2-метилфенилдитио фосфатов (III) были исследованы в качестве

ингибиторов коррозии моторного масла М-8.

Результаты испытаний представлены в таблице 4.

**Таблица 4.** Результаты исследований антикоррозионных свойств дитиофосфатов (базовое масло – М- 8; T=140°C; τ=10 ч (ГОСТ 20502-75))

№	Соединения №	Конц., % масс.	Коррозия, г/м <sup>2</sup>	Конц., % масс.	Коррозия, г/м <sup>2</sup>	Конц., масс.	Коррозия, г/м <sup>2</sup>
1.	(I) <sub>2</sub> -Ni	0.125	72.7	0.25	41.3	0.5	18.0
2.	(I) <sub>2</sub> -Zn	-//-	57.7	-//-	36.7	-//-	18.1
3.	(III) <sub>2</sub> -Ni	-//-	71.2	-//-	69.2	-//-	45.0
4.	(III) <sub>2</sub> -Zn	-//-	59.5	-//-	36.4	-//-	21.6
5.	ИХП-21	-	-	-//-	41.3	2.4	28.2
6.	М-8	-	70.7	-	-	-	-

Как видно из результатов исследований, данные металлокомплексы обладают также высоким антикоррозионным действием и даже при более низких концентрациях введения превосходят присадку ИХП-21 (0.5% масс. против 2.4% масс. у ИХП-21). В этом случае Zn дитиофосфаты в некоторой степени даже превосходят ни-

келевые комплексы.

Обобщая результаты исследований синтезированных нами дитиофосфатов металлов, можно твердо заключить, что они обладают, по крайней мере, бифункциональностью действия, эффективно ингибируют процессы окисления моторного масла, уменьшают коррозионное действие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2177947. Россия.
2. Пат. 6268316 USA
3. Заявка 1203805, ЕПВ. Опубл. в РЖХ. 2002. 18. 19П226П.
4. Евстафьев В.А., Кононова Е.А., Левин А.Я., и др. //ХТТМ. 2001. №6. С.32.
5. Заявка 1361263, ЕПВ, 2003. Приоритет 07.05.2002 №2002131485. Опубл. в РЖХ. 2004. 16. 19П223П.
6. Пат. 2223303. Россия.
7. Асадова Г.Г., Мамедов М.Х., Расулов Ч.К., и др. //Азерб. хим. Журнал. 2005. №4. С.73
8. Джанибеков Н.Ф., Маркова Е.И., Мамедов М.Х., и др. //Изв. АН России. сер. хим. 1998. №7. С.1442
9. Асадова Г.Г., Маркова Е.И., Акчурина Т.Х. и др. //Хим. журнал Грузии. 2006. V.6. №2. С.160

### *O,O-DİTSİKLOALKİL FENİLDİTİOFOSFAT METALLARIN MOTOR YAĞLARINA AŞQARLAR KİMİ TƏDQİQİ*

*M.X.Məmmədov, Y.İ.Markova, S.R.Rəfiyeva, A.M.Tağiyeva, N.F.Canibəyov*

*Tsikloalkilfenollar əsasında ditiyofosfat törəmələri, onların metal kompleks və duzları (Ni, Co, Zn, Cu) sintez edilmiş və onlar motor yağları üçün antioksidant və anti korroziya aşqarları kimi*

---

*tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, metalditiofosfatlar sənayedə geniş istifadə olunan və kimyəvi quruluşuna görə yaxın olan İXII-21 aşqarından hətta 5 dəfə az qatıldıqda motor yağını oksidləşməyə qarşı daha effektiv müdafiə edir və onun korroziyaya qarşı davamlığını artırır.*  
**Açar sözlər:** tsikloalkilfenollar, antioksidant və antikorroziya aşqarları

***O,O-DICYCLOALKILFENILDITHIOPHOSPHATES OF METALS AS  
ADDITIVES TO MOTOR OILS***

***M.Kh.Mamedov, Y.I.Markova, S.R.Rafiyeva, A.M.Tagiyeva, N.F.Janibayov***

*Some new dithiophosphates derivatives, their metal complexed and salts (Ni, Co, Zn, Cu) have been synthesized on the basis of cycloalkilphenols. It has been established metal-dithiophosphates effectively protect oils against oxidation, raise their corrosion resistance even in terms of 5 fold less concentrations than structurally close additive İXII-21.*

***Key words:*** cycloalkilphenols, anti-oxidation and anti-corrosion additives,