УДК 547.958.1: 547.822.7

Ю.Б. Баранова, А.Н. Гафаров, А.С. Аглиуллина

СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАНИЕ 4-ИЗОНОНИЛФЕНОЛА

Ключевые слова: сульфометилирование, 4-изононилфенол, формальдегид, сульфит натрия, ингибиторы коррозии.

С целью синтеза активных компонентов ингибиторов коррозии изучена реакция сульфометилирования 4-изононилфенола. Показано, что конденсация 4-изононилфенола с формальдегидом и сульфитом натрия с образованием его сульфометильного производного протекает только в щелочной среде, в присутствии воды и неионогенного ПАВ. Полученные данные свидетельствуют, что процесс проходит через промежуточное образование 2-гидроксиметил-4-изононилфенола, превращающегося в щелочной среде в 2-метилиден-4-изононил-3,5-диенциклогексанона. Последний реагирует с натрий сульфонат анионом с образованием 2-(натрия сульфонатометил)-4-изононилфенола. Полученные сульфометильные производные 4-изононилфенола являются соответственно анионактивными ПАВ и обладают относительно высокой антикоррозионной активностью в составах ингибиторов коррозии нефтедобывающего оборудования

.

Keywords: sulfomethylation, 4-isononylphenol, formaldehyde, sodium sulfite, corrosion inhibitor.

For the purpose of synthesis of active components of corrosion inhibitors reaction of sulphomethylation of 4-Isononylphenol is studied. It is shown that condensation of 4-Isononylphenol with formaldehyde and sodium sulfite with its formation of the sulfomethyl derivatives proceeds only in the alkaline environment, in the presence of water and nonionic SSA. The obtained data testify that process passes through intermediate formation of 2-hydroxymethyl-4-Isononylphenol turning in the alkaline environment in 2-methylydene-4-Isononyl-3,5-dienecyclohexane. The last reacts about sodium sulphonate anion with education 2-(sodium I sulfonato-marked) – 4-Isononylphenol. The received sulfomethyl derivatives of 4-Isononylphenol are anionaktive SSA and possess rather high anticorrosive activity in compositions of corrosion inhibitors of the oil-extracting equipment.

Проблема борьбы с коррозией для нефтедобывающей промышленности является весьма актуальной, так как надежность оборудования нефтепромыслов в значительной мере определяется эффективностью защиты их от коррозии. В настоящее время для защиты нефтедобывающего оборудования от агрессивного воздействия пластовых вод широко используются ингибиторы коррозии (ИК), защитный эффект которых обусловлен в зависимости от химической природы активных компонентов ИК: образованием гидрофобизирующей пленки на поверхности металлов или подавлением электрохимических коррозионных процессов [1,2.3].

Известно, что алкилфенолы и их функционально замещенные производные обладают антиоксидантными и антикоррозионными свойствами и применяются в качестве активных компонентов защитных присадок и ингибиторов коррозии [1,4]. В этом плане значительный интерес представляет 4-изононилфенол, производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», в качестве субстрата для синтеза активных компонентов ингибиторов коррозии. Наличие в молекуле 4-изононилфенола нуклеофильной гидроксильной группы и гидрофобного алкильного заместителя обуславливает его способность к образованию комплексов с атомами и ионами металла и гидрофобизации его поверхности. Однако нами было установлено, что хотя 4-изононилфенол обладает относительно высокой антикоррозионной активностью (71,23%) [5], но все же, существенно уступает в этом отношении антикоррозионным соединениям, применяемым в настоящее время в составе ингибиторов коррозии.

Из литературных источников известно, что в качестве химических процессов обеспечивающих повышений антикоррозионных свойств алкилфенолов могут использоваться реакции функционального метилирования, в частности, высокие антикоррозионные свойства были обнаружены у сульфометильных производных алкилфенолов.

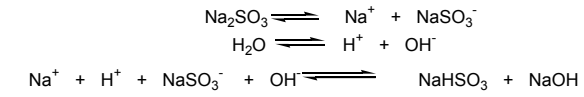
В данной работе была изучена возможность синтеза сульфометильных производных 4-изононилфенола, а так же определение антикоррозионной активности полученных соединений.

Учитывая уже накопленный положительный опыт синтеза сульфометильных производных алкилфенолов, обладающих свойствами анионактивных ПАВ, а также антикоррозионными свойствами за счет подавления анодных процессов на поверхности металла, с использованием формальдегида и бисульфита натрия в качестве сульфометилирующих агентов, целесообразным было изучение возможности использования для синтеза анионактивных сульфометилированных производных 4-изононилфенола сульфита натрия [6].

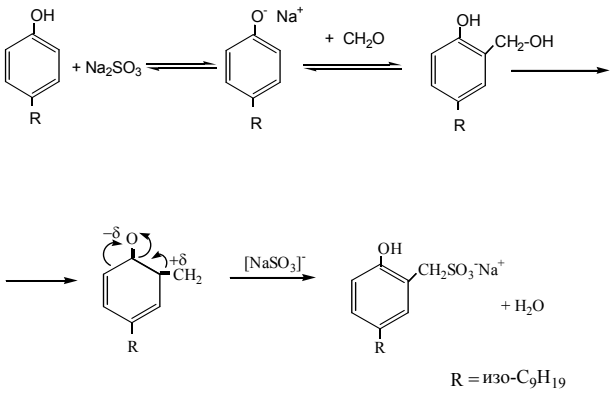
При использовании параформа в качестве источника формальдегида и сульфита натрия, эквимолярном соотношении реагентов, в диапазоне температур 20–95°С, попытки получить сульфометильное производное 4-изононилфенола оказались безрезультатными.

Было выявлено, что сульфометилирование 4-изононилфенола протекает только в присутствии воды, поэтому нами в реакции был использован формалин (40% водный раствора формальдегида), который в данном случае выступает как поставщик не только формальдегида, но и водной фазы.

Интерпретируя полученные экспериментальные данные, нами было выявлено, что сульфометилирование 4-изононилфенола протекает только в условиях щелочного катализа. Наличие щелочной среды может быть обусловлено частичным гидролизом сульфита натрия при растворении его в воде:



Необходимость щелочной среды обуславливает возможность прохождения реакции в условиях основного катализа. Полагая, что образующийся первоначально орто-оксиметил-4-изнонилфенол в щелочной среде превращается в активный электрофильный реагент, который и будет реагировать с нуклеофильным сульфит анионом. Можно полагать, что таким электрофильным реагентом является 3-метилиден-4-гидрокси-изононилбензил, образующийся в результате дегидратации оксиметил-параизнонилфенола. Натрийсульфонатметильное производное 4-изононилфенола образуется в результате нуклеофильного присоединения к метилиденовому производному натрий сульфит аниона:



Натрий-3-метиленсульфонат-4-изононилфенола был получен при проведении процесса в течение 25 ч, при температуре 90–95ºС. Соединение проявляет свойства анионактивного ПАВ и обладает антикоррозионной активностью (84,7%) на уровне активных компонентов штатных составов.

Экспериментальная часть

Сульфометилирование 4-изононил-фенола формалином и сульфитом натрия в присутствии неонола АФ-9-12

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром, мешалкой, обратным холодильником, помещают 11,0 г (0,05 моль) 4-изононилфенола и 6,0 г (0,008 моль) неонола АФ-9-12. При перемешивании через коническую воронку присыпают 6,93 г (0,06 моль) сульфита натрия. После этого перемешивают без нагревания до распределения порошкообразного сульфита натрия в смеси 4-изононилфенола и неонола АФ-9-12. Затем к реакционной смеси при помощи капельной воронки прикапывают 12,4 мл (0,155 моль) формалина (40% водного раствора формальдегида), после чего, при помощи водяной бани, поднимают температуру до 90–95°С и дают время выдержки 25 ч.

$C_{16}H_{25}O_4SNa$ - высоковязкое прозрачное вещество, светло-коричневого оттенка; хорошо растворяется в 3%-ном растворе едкого натра, при растворении вспенивается. n^4_D=1,4057; молекулярная масса 215 г/моль; выход составляет 95–96%; ИК-спектр: OH υ 3600–3100 $см^{-1}$; $CH_{(аром.)}$ υ – 2780–2966 $см^{-1}$; CH δ – 740–758$см^{-1}$; υC-$C_{(аром)}$ –1491–1504 $см^{-1}$; $υ_sSO_3^-$ – 1040–1070 $см^{-1}$; $υ_{as}SO_3^-$ – 1160–1190, 1200–1212 $см^{-1}$.

Литература

1. *М.А. Кобдев, М.А. Симонов, Л.М. Романуевич* Журнал прикладная химия Т.64**, №7**, 1529 (1991).
2. *С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков., Б.Л. Журавлев.* Вестник КТУ, **№11**,167 (2011)
3. *П.С.Фахретдинов, И.Ю.Голубев, Р.Ф.Хамидуллин, Г.В. Романов* Вестник КТУ, **№1**, 280 *(*2010)
4. Итоговый отчет НИР/ руков. А.Н. Гафаров. Казань. Договор № 192-95 от 18.05.95
5. *Ю.Б. Баранова* Дисс. канд.техн.наук. Казанский гос. технол ун-т, Казань. 2006. 150с.
6. *Ю.Н.Шехтер, С.Э, Крейн, Л.Н. Тетерина* Маслорастворимые поверхностно активные вещества.М. Химия. 1978. С.60-62,70,301.

© **Ю. Б. Баранова** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединении азота КНИТУ, yulya-sama@yandex.ru; **А.Н. Гафаров** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **А. С. Аглиуллина** – магистр КНИТУ.