

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОПЕНИЛФЕНОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ СТАЛИ

**А.М.МАГЕРРАМОВ, М.Р.БАЙРАМОВ, О.Н.ДЖАВАДОВА,
М.А.АГАЕВА, С.Г.АЛИЕВА, М.А.ДЖАВАДОВ**
Бакинский Государственный Университет
bayramov@mail.ru

Статья посвящена получению фенолсульфидов гомолитическим присоединением алифатических меркаптанов к кратной связи 2-пропенилфенола и его 4-или 6-метилзамещенных в ядре производных и исследованию их в качестве ингибиторов коррозии стали Ст.3

Установлено, что среди исследованных соединений наилучшими защитными свойствами обладает 2-(2-тиоамилпропил)-6-метилфенол. При использовании его в концентрации 200 мг/л степень защиты от коррозии составляет 78,5-80 %.

Производные фенолов, содержащие в структурах различные функциональные группы и гетероатомы (S, N, P), находят разнообразное применение в качестве присадок к маслам и топливам, термо-и светостабилизаторов высокополимеров, лигандов для нанесенных катализаторов и др. [1-4].

Как показывает анализ литературы в этой области, дальнейший прогресс в развитии химии фенольных соединений в немалой степени будет обусловлен успехами, связанными с использованием в различных процессах алкенилзамещенных фенолов [5-8]. Наличие в них одновременно нескольких реакционноспособных фрагментов, таких как кратная C=C связь, ОН-группа и ароматическое ядро позволяет целенаправленно подойти к синтезу многочисленных новых соединений с полезными свойствами.

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по синтезу серосодержащих производных 2-пропенилфенола и 2-пропенил-4 (или 6)-метилфенолов гомолитическими реакциями последних с алифатическими меркаптанами и изучению их в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3

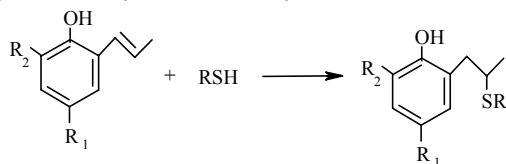
Исходные алкенилфенолы – 2-пропенилфенол, 2-пропенил-4-метилфенол и 2-пропенил-6-метилфенол были получены по известной методике- изомеризацией соответствующих аллилфенолов в метанольном растворе КОН [9].

В трехгорлую реакционную колбу, снабженную термометром, мешалкой и холодильником Либиха, загружаются насыщенный метанольный раствор щелочи и аллилфенол (соотношение их 3:1 об). Масса постепенно при перемешивании нагревается до 110⁰С, при этом часть метанола непрерывно отгоняется. Далее нисходящий холодильник заменяется обратным и содержимое колбы выдерживается при вышеуказанной температуре в течение 6 час. По завершении реакции изомеризации масса тщательно промывается водой, сушится и подвергается вакуумной разгонке (при остат. давлении 10-15 мм). Отбирается узкая фракция, которые по температуре кипения соответствует 2-

пропенилфенолу. Он представляет собой кристаллическое соединение с температурой плавления 36,5-37⁰С, n_D^{20} 1,5823.

Аналогичным образом, изомеризацией метилзамещенных аллилфенолов были получены 2-пропенил-4-метилфенол и 2-пропенил-6-метилфенол.

С целью введения в структуры синтезированных пропенилфенолов атома серы были проведены реакции гомолитического тиолирования их алифатическими тиолами (C₅H₁₁SH, C₉H₁₉SH, C₁₂H₂₅SH) в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (0,5 %). Реакция проводилась в запаянных стеклянных ампулах в отсутствие воздуха в течение 30 час. по схеме:



где $R_1 \neq R_2 = H$; $R = C_5H_{11}$ (I); C_9H_{19} (II); $C_{12}H_{25}$ (III);
 $R_1 = CH_3, R_2 = H, R = C_5H_{11}$ (IV)
 $R_1 = H, R_2 = CH_3, R = C_5H_{11}$ (V)

Соотношение алкенилфенол: меркаптан-1:1 мол.

Целевые фенолсульфиды были выделены из полученного продукта вакуумной разгонкой (при ост. давл. 2-4 мм.рт.ст.). Их характеристики приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики синтезированных фенолсульфидов

Соединение	Выход, % (от теор)	T _{кип} мм рт.ст.	n_D^{20}	D ₂₀ кг/м ³	Содержание ОН-группы
2-(2-тиоамилпропил) фенол (I)	70,0	186-187/4	1,5480	1015,0	6,94
2-(2-тиононилпропил) фенол (II)	65,8	210-212/2	1,5204	978,6	5,24
2-(2- тиододецилпропил) фенол (III)	60,5	217-220/2	1,5132	940,8	4,89
2-(2-тиоамилпропил)- 4-метил-фенол (IV)	72,6	155-157/3	1,5395	931,2	6,51
2-(2-тиоамилпропил)- 6-метил-фенол (V)	71,4	154-155/2	1,5395	932,1	6,57

Как видно из табл. 1, все синтезированные фенолсульфиды представляют собой высококипящие соединения. Выходы их составляют от 60,5 до 72,6 %, плотность от 939 до 1002 кг/м³, т.е. природа взятого в реакцию алифатического меркаптана влияет на течении реакции тиолирования и образование целевого фенолсульфида.

Следует отметить, что наличие ОН-группы в структуре исходного алкенилфенола оказывает ингибирующее действие на процесс гомолитического присоединения меркаптана к кратной С=С связи.

Структуры полученных фенолсульфидов были подтверждены данными ЯМР спектроскопии.

Данные спектральных исследований одного из фенолсульфидов 2-(2-тиоамилпропил)фенола приводятся ниже:

ЯМР ¹H спектр: (CCl₄, δ, м. д.) 0,85 т (3H, - CH₃); 1,23 д (3H, - CH₃); 1,25 м (4H, 2-CH₂-); 1,5 м (2H, -CH₂-); 2,45 м (2H, -CH₂-Ar); 2,5 и 3,0 м (2H-S-CH₂-); 3,0м (1H,-CH-); 6,7 и 7,0(4H, Ar); 6,75 с (1H, OH).

ЯМР ¹³C спектр: (CCl₄, δ, м. д) 13,85; 22,3; 23,8; 28,7; 31,2; 31,5; 38,4; 42,3;116,7; 121,2; 126,3; 127,25; 132,4; 156,3.

Синтезированные фенолсульфиды были исследованы в качестве ингибиторов коррозии нелегированной стали Ст. 3 в водной среде, содержащей 3 % NaCl, а также в 3 %-ном водно-солевом растворе, содержащем и углеводород (октан). Эти исследования приводились гравиметрическим методом при температуре 25⁰С и продолжительности 5-час. Об эффективности ингибирующего действия судили исходя из значений скорости коррозии (г/м²час) и степени защиты пластинок из стали Ст.3(%). Концентрация фенолсульфида составляла 50, 100 и 200 мг/л. Полученные данные приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Ингибирующие свойства фенолсульфидов

Соединение	Конц. соединения, мг/л	3 %-ный водный раствор NaCl		3%-ный водный раствор+октан (7:1 об)	
		Скорость коррозии, г/м ² час	Защитный эффект, %	Скорость коррозии, г/м ² час	Защитный эффект, %
I	50	1,118	44,1	1,59	40,0
	100	0,816	59,2	1,206	54,5
	200	0,528	73,6	0,811	69,4
II	50	1,07	46,5	1,529	42,3
	100	0,69	65,6	1,047	60,5
	200	0,42	79,0	0,94	73,8
III	50	1,384	30,8	1,897	28,4
	100	0,99	50,6	1,497	43,5
	200	0,79	60,5	1,182	55,4
IV	50	1,086	45,7	1,556	41,3
	100	0,784	60,8	1,153	56,5
	200	0,466	76,7	0,761	71,3
V	50	1,080	46,0	1,521	42,6
	100	0,750	62,5	1,200	58,5
	200	0,400	80,0	0,570	78,5
Без ингибитора	-	2,0	-	2,65	-

Как видно из результатов испытаний фенолсульфидов в водной среде, содержащей хлорид-ионы, все исследованные соединения в концентрации 100-200 мг/л значительно снижают скорость коррозии, и увеличивают защитный эффект. Наилучшими ингибирующими свойствами обладает 2-(2-тиоамилпропил)-6-метилфенол (при концентрации 200 мг/л степень защиты составляет 80 %). В присутствии в водно-солевом растворе также и углеводорода (октана) степень защиты снижается всего на 2-3 %. Сравнительно высокие ингибирующие свойства 2-(2тиоамилпропил)-6-метилфенол (соед. V), можно объяснить его хорошей адсорбцией на металле с образованием на нем прочных пленок.

Таким образом, проведенные лабораторные испытания показывают, что исследованные фенолсульфиды можно использовать в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3 в водно-солевом растворе, содержащем хлорид-ионы. Они

могут найти применение в нефтедобывающей промышленности, в частности, для защиты оборудования и трубопроводов от коррозионного разрушения.

Исследованиями, проведенными в моторных маслах установлено также, что их можно использовать и в качестве антиокислительных присадок. Они являются эффективными антиоксидантами комбинированного действия, что позволяет сделать вывод об их полифункциональных свойствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 1033950 Германия. Новые лиганды для катализаторов, МПК⁷С07F 9/53, 2005.
2. Пат. 6864381 США. Способ получения ацилоксибензолсульфонатов, МПК⁷С07 В45/40, 2005.
3. Галимзянова А.У., Биглова П.З., Талипов Р.Ф. Синтезы и антиокислительные свойства серосодержащих олигоизобутенилфенолов. / Материалы Междунар. конф. по орг. химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности», Санкт-Петербург: 2006, с. 583-584.
4. Naino Takcharu, Araki Hiromi. Сенсоры фуллерена на основе каликс [5] арена, Chem.Socmun, // РЖХ 2003, 03.08-19 Ж.236, 2002, №18, с. 2148-2149.
5. Пат. 6300035 США, Химически усиливаемые позитивные фоторезисты, МПК⁷G03F/004, 2001.
6. Пат. 6346362 СШФ, Полимеры и их применение, МПК⁷G03F 7/039, 2002.
7. Заявка 1211271 ЕПВ, Способ получения сополимеров алкенилфенолов с метакрилатами с контролируемой структурой, МПК⁷С08 29/02, 2002.
8. Пат. 7226979 США, Соплимеры, содержащие олефины и защищенные или незащищенные оксистирильные звенья, МПК⁷ С08F 297/00, 2007.
9. Тарбэл Д. Стенли. Органические реакции, сборник II, М.: Инлит, 1950, с.7-60.

PROPENİLFENOLLAR ƏSASINDA FENOLSULFİDLƏRİN ALINMASI VƏ ONLARIN POLAD-3-ÜN KORROZİYASINA QARŞI İNHİBİTOR KİMİ TƏDQIQI

A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV, O.N.CAVADOVA, M.A.ĞAYEVA,
S.Q.ƏLİYEVA, M.Ə.CAVADOV

XÜLASƏ

Məqalə fenolsulfidlərin alifatik merkaptanların 2-propenilfenol və onun nüvədə 4- və ya 6-metiləvəzli törəmələrində ikiqat rabitəyə homolitik birləşməsindən alınmasına və onların polad-3 lövhəsi üzərində korroziya inhibitoru kimi tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən birləşmələr arasında daha yaxşı qoruyucu effekti 2-(2-tioamilpropil)-6-metilfenol göstərir. Onun 200 mq/l qatılığında korroziyanın qoruyucu effekti 78,5-80 % olur.

PREPARATION OF PHENOLSULPHIDES ON THE BASIS OF PROPENYLPHENOLS AND THEIR INVESTIGATION AS CORROSION INHIBITORS OF STEEL

A.M.MAHARRAMOV, M.R.BAYRAMOV, O.N.JAVADOVA,
M.A.AGHAYEVA, S.G.ALIYEVA, M.A.JAVADOV

SUMMARY

The article deals with the preparation of phenolsulphides by homolytical addition of aliphatic thiols to double bond of 2-propenylphenol and its 4- or 6-methylsubstituted derivatives and their investigation as corrosion inhibitors of steel 3.

It is established, that among the investigated compounds 2-(2-thioamylpropyl)-6-methylphenol possesses the best protective properties. In its concentration of 200 mg/l the protection degree against corrosion is 78,5-80 %.