

СИНТЕЗ ПАВ НА ОСНОВЕ ТОЛУОЛ– И НАФТАЛИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И 1,2-ДИГИДРО-1,5-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-3Н-ПИРАЗОЛОНА

Данная статья представляет собой в сжатой форме аналитический отчет по исследовательской работе, посвященной экспериментальному синтезу неописанных ранее в литературе химических соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами, полученных на основе ароматических углеводородов и гетероциклического карбонильного производного 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолон (антипирина).

Статья имеет четко выраженную структуру и включает следующие разделы: введение, объекты и методы исследования, результаты и выводы.

Во введении обосновывается актуальность, теоретическая и практическая значимость работы. Даны ознакомительный обзор и краткая характеристика поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в нефтедобывающей промышленности в качестве стабилизаторов водно-нефтяных эмульсий.

Экспериментальная часть прописана поэтапно, даны схемы протекающих реакций и предложен ряд возможных продуктов синтеза. Рассмотрено влияние условий эксперимента, выбранных на основе существующих рабочих методик синтеза полимерных конденсированных цепей ароматических углеводородов и получения производных 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолон (антипирина) путем конденсации с формальдегидом, на выход целевого продукта. Пошагово изложено описание двух экспериментально разработанных методик синтеза поверхностно-активных олигомеров на основе реакции поликонденсации следующих исходных реагентов: ароматического соединения (нафталина / толуола), формальдегида и 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолон (антипирина). Предложены теоретически разработанные механизмы наиболее вероятно протекающих реакций. Исходя из теоретических прогнозов, а также по результатам анализа продуктов синтеза методом ИК-спектроскопии изучен состав и предложено строение продуктов синтеза, отвечающих задачам исследовательской работы.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество (ПАВ), нафталин, толуол, антипирин, конденсация, ИК-спектроскопия.

Поверхностно-активные вещества — соединения, адсорбция которых на межфазной поверхности снижает поверхностное натяжение на границе раздела раствора с газом, жидкостью или твердым телом [3, с. 663]. ПАВ находят множество областей применения как в быту так и в промышленности.

В частности, исключительно важно промышленное применение ПАВ для разрушения нефтяных эмульсий. Нефтяные эмульсии, образующиеся при нефтедобыче, являются дисперсными системами нефть-вода. Присутствие воды в нефти повышает затраты на её транспортировку и переработку, вызывает закупорку и коррозию оборудования нефтепромысла. Разрушение эмульсий — важный этап переработки нефти, поэтому большой интерес представляет поиск новых эффективных ПАВ и способов их получения. Этот факт обуславливает выбор и актуальность данной исследовательской работы.

Свойства ПАВ — следствие их строения, т. е. наличия в молекуле гидрофильного и липофильного участков. В рамках данного исследования проведен экспериментальный синтез

неописанных ранее соединений, роль липофильного участка которых выполняет продукт поликонденсации ароматического соединения и формальдегида, а гидрофильного — гетероцикл 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолон (далее антипирина). На рисунке 1 представлен теоретически разработанный механизм синтеза, в котором ароматическим мономером является молекула нафталина. Аналогично (рис. 2) проработан синтез, в котором в реакцию поликонденсации с формальдегидом вступает толуол.

Т. о., согласно теоретически разработанному процессу синтеза, «сборка» молекулы ПАВ осуществляется постадийно:

- получение полимерной ароматической цепи;
- конденсация цепи с молекулой антипирина;
- перевод полиарилформальдегидного производного антипирина в солевую форму.

На основе существующих методик синтеза конденсированных полимерных ароматических цепей [4, с. 383], [6, с. 37], [7], [8], а также про-

изводных антипирина [1, с. 191–192; 2, с. 13–27] выбраны условия синтеза, катализатор (серная кислота 98%) и соотношения реагентов. Исследование представляло собой два параллельных опыта. Графы «Синтез 1» и «Синтез 2» таблицы 1 содержат значения и показатели опытов, в которых исходным веществом для арилформальдегидной цепи являлись соответственно нафталин и толуол.

Синтез осуществляли следующим образом. В трехгорлую колбу, соединенную с обратным холодильником, помещали ароматическое сое-

динение (навеска нафталина / объем толуола), формалин и катализатор. Смесь нагревалась, при этом наблюдалось потемнение водных фаз, что свидетельствовало о процессе поликонденсации арена и формальдегида. Через 90 минут от начала эксперимента в систему вводили антипирин и продолжали нагревание в течение 1,5–2 часов.

На данной стадии арилформальдегидный олигомер взаимодействовал с молекулой антипирина. по окончании конденсации осуществляли выделение и очистку продуктов синтеза.

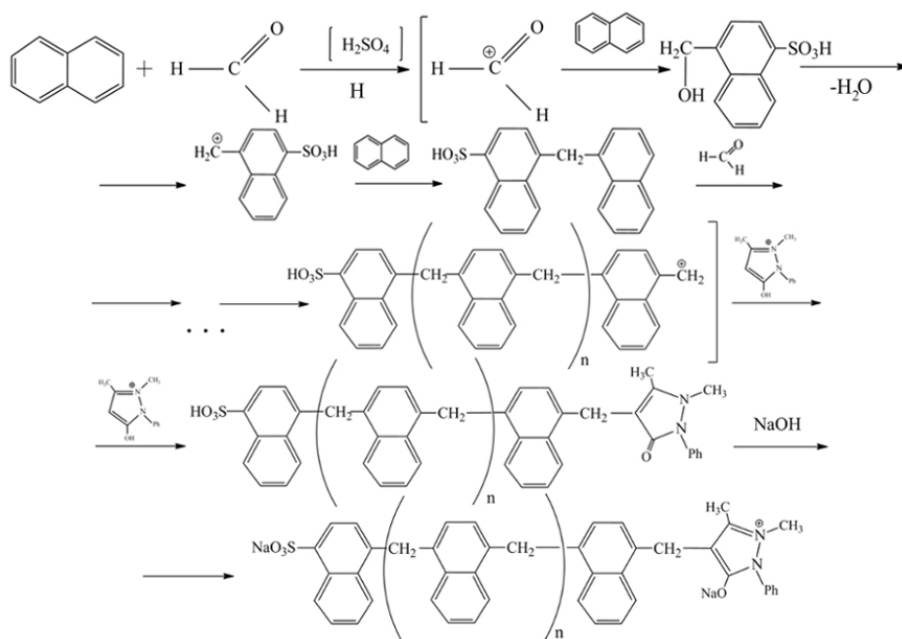


Рисунок 1. Схема синтеза ПАВ на основе нафталина

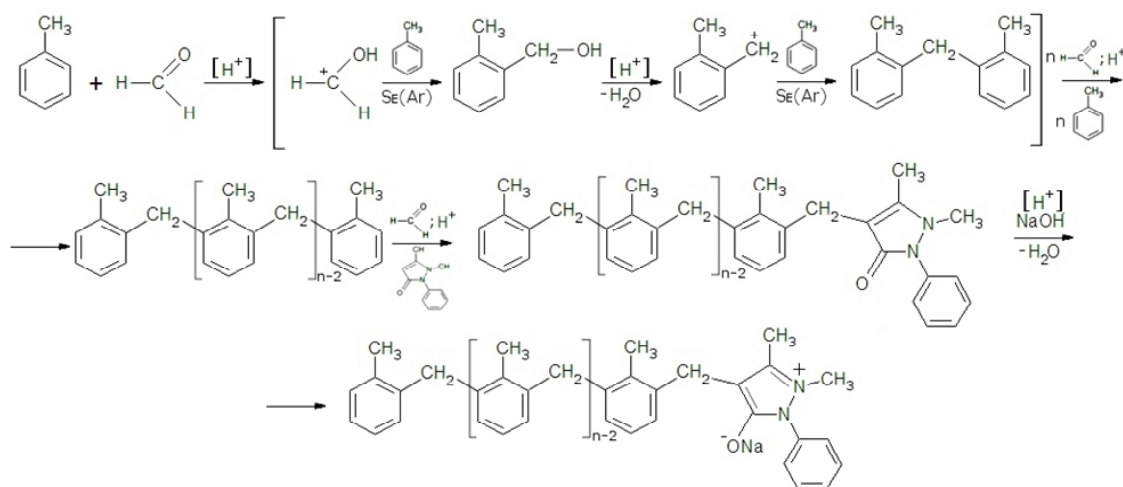


Рисунок 2. Схема синтеза ПАВ на основе толуола

Из смеси с нафталином были отделены кристаллы непрореагировавшего нафталина (в процессе фильтрования наблюдалось интенсивное пенообразование), а из фильтрата была выпарена вода. К полученному обезвоженному раствору было добавлено 25,0 мл 1,4-диоксана и внесен металлический натрий с целью получения малорастворимой в апротонном растворителе солевой формы вещества. Система нагревалась до полного растворения натрия. При этом наблюдалось образование кристаллического осадка – натриевой соли нафталинформальдегидного производного антипирина. Осадок грязно-коричневого цвета был выделен и очищен методом перекристаллизации из этилового спирта. В результате получено белое кристаллическое вещество массой 3,2 г, растворимое в воде, малорастворимое в этиловом спирте, нерастворимое в петролейном эфире и тетрахлорметане.

Толуольную смесь разделяли, отбирали водную фазу, которую далее отфильтровывали (при этом также наблюдалось пенообразование) и удаляли избыток воды методом простой перегонки. При этом наблюдали изменение цвета раствора от грязно-желтого до темно-бурого, что свидетельствовало о продолжении процес-

са полимеризации в водной фазе. Выпаривание осуществляли до прекращения изменения объема смеси. Продукт конденсации растворим в воде и спирте, нерастворим в диоксане, четыреххлористом углероде, петролейном эфире. С целью введения в макромолекулу ионогенной гидрофильной составляющей к толуолформальдегидному продукту синтеза была добавлена натриевая щелочь (25%) в объеме, в пять раз большем смеси. Процесс сопровождался нагреванием, означающим возможное присутствие сульфокислоты и её нейтрализацию. Наблюдалось осмоление и обесцвечивание самой реакционной смеси. После отделения смеси от продуктов осмоления из раствора выделен (пенообразование при фильтровании) некристаллический осадок. В результате получено 0,7562 г порошкообразного светло-коричневого вещества.

Для определения состава продуктов синтеза были записаны ИК-спектры на спектрометре ИНФРАЛЮМ-ФТ 02 для суспензий измельченных в порошок продуктов синтеза в вазелиновом масле. Кривая 1 рисунка 3 представляет собой ИК-спектр продукта синтеза на основе нафталина, кривая 2 – ИК-спектр продукта синтеза на основе толуола.

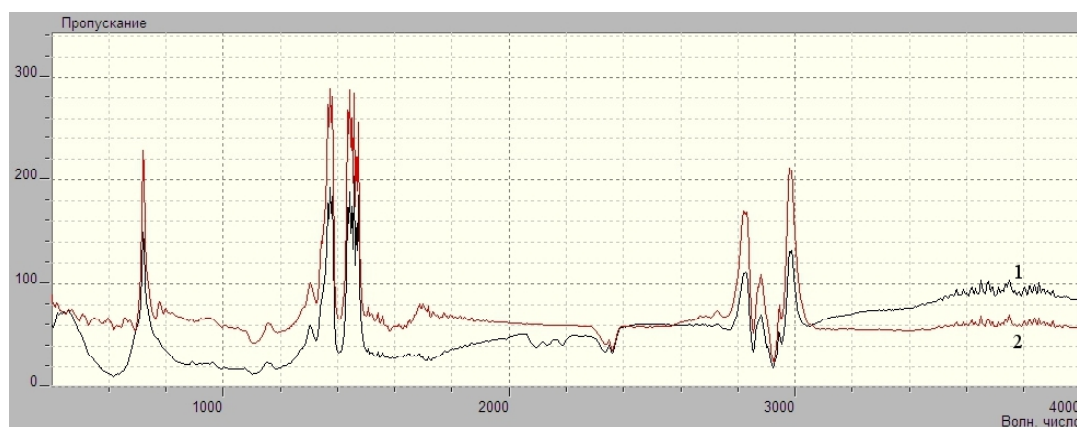


Рисунок 3. ИК-спектры продуктов синтеза: 1 – нафталинформальдегидное производное антипирина, 2 – толуолформальдегидное производное антипирина

Таблица 1. Количества реагентов и условия эксперимента

	Синтез 1	Синтез 2
Молярное соотношение Ag: CH ₂ O: C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	1: 4: 0,5	1: 3: 0,1
Количество Ag	10,0 г	27,0 мл
Объем формалина, мл	21,0	51,0
Масса навески антипирина, г	7,34	4,7
Объем серной кислоты 98%, мл	18,0	24,0
Температура реакционной смеси, °C	80-85	

Анализ спектров проведен на основе справочных таблиц [5, с. 69–113]. Согласно полученным данным, состав продуктов соответствует теоретическим предположениям, подтверждаемым присутствием максимумов поглощения ароматических колец ($1405\text{--}1493\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$ – диапазон поглощения конденсированных ароматических систем, $3042\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$ – С-Н ароматических соединений, $1107\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}} - 1,2\text{-}; 1,4\text{-}$ замещенные бензолы), метиленовых групп ($2901\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{asCH}}$, $1480\text{--}1440\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}}$) и пиразолонового кольца ($1722\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$ – поглощение карбонильной группы пиразолонового кольца). Здесь и далее ν и δ – соответственно валентные и деформационные колебания.

Кроме того, в обоих образцах зафиксировано присутствие сульфогрупп ($617\text{--}694\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{S-O}}$ – сульфокислоты $\text{R-SO}_2\text{-OH}$, $1103\text{--}1377\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{S-O}}$ в составе $-\text{SO}_2-$), что свидетельствует о прошедшей реакции сульфирования ароматических групп или пиразолонового кольца.

Для установления точной структуры вещества необходимы дальнейшие исследования с применением методов ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, предложена методика и осуществлен синтез поверхностно-активных веществ, представляющих собой натриевые соли продуктов сульфатизации олигомеров арилформальдегидных производных антипирина. В заключение следует отметить, что работа требует продолжения в целях синтеза и выявления оптимальных условий для получения ПАВ с заданными свойствами. Полученные вещества, обладающие очевидными свойствами пенообразователей, могут стать объектами дополнительного исследования по выявлению дезэмульгирующих свойств на примере водонефтяной эмульсии.

10.09.2015

Список литературы:

1. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа / А.И. Бусев. – Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1972. – 247с.
2. Дегтев М. И. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография / М. И. Дегтев, Е. Н. Аликина — Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009 — 174 с.
3. Кабанов Н.А. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / Н.А. Кабнов и др. – Москва: «Советская энциклопедия», 1974. Т. 2. – 1032 с.
4. Мак-Кета Дж.Дж. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки / Дж.Дж. Мак-Кета; пер. С. англ. Абрамсона И.И. – Москва: Химия, 1968 г.
5. Органическая химия: практикум. Ч. 3. Применение методов УФ, ИК и ПМР спектроскопии в структурном анализе органических соединений / Е.А. Строганова, П.А. Пономарева, М.А. Киякпаев. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», ИП Осиночкин Я.В., 2013. – 115с.
6. Основы органического синтеза и нефтехимия. Межвуз. сб. науч. тр. / Ленинградский технологический институт им. Лен. совета. – вып. 13. – 1980.
7. Пат. 2357937 Российская федерация, МПК7 с 04 в 24/22, с 04 в 11/20. Суперпластификатор / Ковалев А. Ф, Шасмутдинов И. З.; заявитель и правообладатель ОАО «Полипласт» — №2007136392/03, заявл. 03.10.07; опубл. 10.06.09
8. Пат. 925925 СССР, МПК7 С 07 С 15/16. Способ получения диарилметанов / А.В.Бондаренко, В.А.Прозоров, В.Г.Яськина и др. (СССР). – №2766776/23-04; заявл. 25.04.79; опубл. 07.05.82, Бюл. №17. – 4 с.

Сведения об авторах:

Ветштейн Виктория Олеговна, студент группы 12Хим(б)Нх 020100.62 химико-биологического факультета
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13, ауд. 3420, e-mail: joe60063549@gmail.com

Строганова Елена Алексеевна, старший преподаватель кафедры химии
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13, ауд. 3420, e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

Шимук Анна Петровна, студент группы 12Хим(б)Нх 020100.62 химико-биологического факультета
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13, ауд. 3420, e-mail: lawleyrey@gmail.com