

Р. А. Хуснутдинов (к.х.н., с.н.с.)^а, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., с.н.с.)^б,
А. Р. Гимадиева (к.х.н., с.н.с.)^а, И. Б. Абдрахманов (д.х.н., проф., гл.н.с.)^а,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф., гл.н.с.)^б

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ИЗ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,

^а лаборатория фармакофорных циклических систем,

^б лаборатория органических функциональных материалов

450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: alf_gim@mail.ru

R. A. Khusnutdinov, V. M. Sharafutdinov, A. R. Gimadiev, I. B. Abdrakhmanov, A. G. Mustafin

NEW CORROSION INHIBITORS FROM A SERIES OF PYRIDINE DERIVATIVES

Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the RAS

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: alf_gim@mail.ru

Взаимодействием замещенных пиридинов с хлористым бензилом с высоким выходом синтезированы хлориды пиридиния. Полученные соединения проявили себя как эффективные ингибиторы коррозии стали в минерализованной водной среде, в качестве которой использовали модель сточной воды следующего состава (г/л): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.4, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2.3, NaCl – 144.0, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2.2. Содержание растворенного кислорода составляло 4.5–5 мг/л. Степень защиты составила 94–98 % при дозировках ингибитора 25–100 мг/л. Синтезированные ингибиторы хорошо растворимы в воде, что делает их перспективными в практическом отношении.

Ключевые слова: замещенные пиридины; ингибиторы коррозии; хлориды пиридиния; хлористый бензил.

Работа выполнена по теме госзадания №125020601600-9 УФИХ УФИЦ РАН «Новые перспективные органические материалы с заданными функциональными свойствами для промышленности, медицины и сельского хозяйства».

Коррозионные процессы создают огромные проблемы мировой экономике. По самым скромным подсчетам, около 10% ежегодно выплавляемого металла идет на восстановление потерь от коррозии¹. Однако основной ущерб от коррозии связан не с потерей большого количества металла, а с выходом из строя самих металлических изделий и конструкций в результате потери ими таких необходимых свойств, как прочность, пластичность, теплопроводность и т.д. Во всех развитых

The interaction of substituted pyridines with benzyl chloride resulted in the synthesis of pyridinium chlorides in high yield. The obtained compounds proved to be effective inhibitors of steel corrosion in a mineralized aqueous medium, which was represented by a wastewater model of the following composition (g/l): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.4, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2.3, NaCl – 144.0, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2.2. The dissolved oxygen content was 4.5–5 mg/l. The degree of protection was 94–98 % at inhibitor dosages of 25–100 mg/l. The synthesized inhibitors are highly soluble in water, which makes them promising in practical terms.

Key words: benzyl chloride; corrosion inhibitors; pyridinium chlorides; substituted pyridines.

The work was carried out on topic of the state assignment no.125020601600-9 of the Ufa Institute of Chemistry of UFRC of the RAS «New promising organic materials with specified functional properties for industry, medicine and agriculture».

странах мира придается огромное значение борьбе с коррозией металлов во всех ее проявлениях. Сложилось несколько направлений по борьбе с коррозией металлов, одним из основных среди которых является применение ингибиторов^{2,3}. Поскольку универсальных ингибиторов коррозии не существует, разработка новых реагентов и композиций, обладающих высоким защитным эффектом, является актуальной.

В настоящей работе приведены данные испытания впервые синтезированных производных пиридина в качестве ингибиторов коррозии в ми-

Дата поступления 21.12.24

нерализованных средах с высоким содержанием кислорода.

Взаимодействием эквимольных количеств 3-(2-циклогексенил)пиридина с хлористым бензилом при 120–130 °С получен хлорид 3-(2-циклогексенил)-N-бензилпиридиния (**1**) с выходом 95–99 % (схема 1).

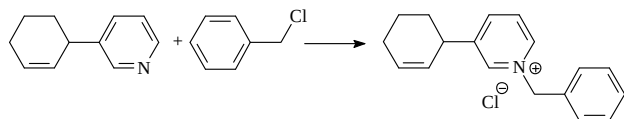


Схема 1

Строение полученного соединения **1** установлено спектральными методами и элементным анализом. Протоны метиленовой группы бензильного заместителя резонируют в виде синглета в области 5.97 м.д. Еще один синглет в области 9.36 м.д. принадлежит протону группы –HC=N. Протоны ароматического ядра дают две группы сигналов в области 7.44 и 7.60 м.д. соответственно. Протоны у двойной связи циклогексенильного заместителя резонируют в виде мультиплета в области 5.65 м.д.

Реакция 1-метил-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридина с хлористым бензилом при 120–130 °С приводит к хлориду 2-бензил-1-метил-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридиния (**2**) с выходом 98% (схема 2).

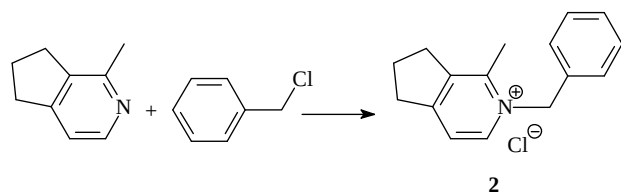


Схема 2

В спектре ЯМР ^1H соединения **2** присутствуют два синглета. Первый из них в области 2.91 м.д. принадлежит протонам метильной группы, связанной с пиридиновым кольцом, второй – двум протонам метиленовой группы бензильного радикала, которые резонируют в области 5.97 м.д. Сигнал в виде дублета 8.96 м.д. относится к протону атома углерода, связанного с азотом (=HC–N). Спектры ЯМР ^{13}C подтверждают установленную структуру.

Испытания защитного действия соединений **1** и **2** в качестве ингибиторов коррозии проводили в лабораторных условиях согласно ⁴. В качестве коррозионных сред использовали модель сточной воды следующего состава (г/л): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.4, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2.3, NaCl – 144.0, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2.2. Содержание растворенного кислорода составляло 4.5–5 мг/л, навеска ингибитора дозирувалась в пределах 25–200 мг/л. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Антикоррозионная активность хлоридов пиридиния **1** и **2**

Соед-е	Дозировка, мг/л	Скорость коррозии ρ , г/м ² ·ч	Степень защиты Z, %
Без ингибитора	-	0.820	-
1	200	0.008	99.0
1	150	0.009	98.9
1	100	0.009	98.9
1	50	0.018	97.7
1	25	0.040	95.1
1	20	0.084	90.0
1	15	0.112	86.3
2	200	0.011	98.7
2	150	0.012	98.6
2	100	0.013	98.4
2	50	0.020	97.6
2	25	0.046	94.4
2	20	0.084	90.0
2	15	0.106	87.0

Как следует из табл. 1, соединение **1** проявило высокую степень защиты (95.1–98.9 %) при концентрации 25–100 мг/л, а степень защиты соединения **2** составила 94–98.4 % при аналогичной дозировке. Оба соединения хорошо растворимы в воде и кислотах, не коагулируют и не снижают своей эффективности в присутствии ионов Fe(III), удобны для транспортировки, хранения и применения. Все это делает их весьма перспективными в практическом отношении.

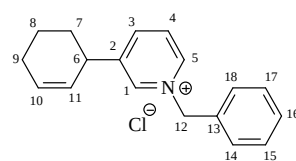
Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «Euro-EA3000». Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Сорбфил ПТСХ-АФ-В-УФ (Россия).

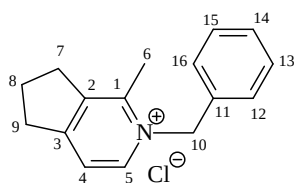
Исходные соединения 3-(3-циклогексенил)пиридин и 1-метил-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридин получали по известным методикам, физико-химические характеристики соответствующим литературным ⁵.

Общая методика получения соединений **1 и **2**.** К 0.05 моль 3-(2-циклогексенил)пиридина или 1-метил-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридина добавляли 0.05 моль хлористого бензила и перемешивали при 120–130 °С в течение 4–6 ч.

Хлорид 3-(2-циклогексенил)-N-бензилпиридиния (1**).** Получали из 8.0 г 3-(3-циклогексенил)пиридина и 6.4 г хлористого бензила при



ла при 120 °С в течение 6 ч. Жидкость светло-коричневого цвета. Выход 14.1 г (98%). Спектр ЯМР ^1H (δ м.д.): 1.81 (м, 2H, CH_2), 2.11-2.13 (м, 4H, 2CH_2), 2.93 (м, 1H, CH), 5.65 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.97 (с, 2H, CH_2-Ar), 7.44 (м, 3H, Ar), 7.60 (м, 2H, Ar), 8.12 (м, 1H, $\text{CH}=\text{C}-\text{N}$), 8.56 (д, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$, J 7.5 Гц), 9.32 (д, 1H, $=\text{CH}-\text{N}$, J 7.5 Гц), 9.36 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 25.9 (C^8), 29.9 (C^7), 33.6 (C^{11}), 40.6 (C^6), 62.2 (C^{12}), 125.7 (C^{16}), 126.0 (C^9), 128.3 (C^4 , C^{10}), 128.6 (C^{15} , C^{17}), 129.0 (C^{14} , C^{18}), 134.4 (C^{13}), 143.4 (C^3), 145.9 (C^1), 149.3 (C^5), 149.7 (C^2). Найдено, %: С 75.71; Н 7.03; N 4.82; Cl 12.38. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NCl}$. Вычислено, %: С 75.66; Н 7.00; N 4.80; Cl 12.43.



Хлорид 2-бензил-1-метил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридиния (2). Получали из 6.65 г 1-метил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридина

и 6,4 г хлористого бензила при 130 °С в течение 4 ч. Вязкая жидкость. Выход 12.9 г (98%). Спектр ЯМР ^1H (δ м.д.): 2.57 (м, 2H, CH_2), 2.91 (с, 3H, CH_3), 2.93 (м, 4H, 2CH_2), 5.97 (с, 2H, CH_2-Ar), 7.42-7.49 (м, 6H, Ar), 8.96 (д, 1H, $=\text{CH}-\text{N}$, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 17.0 (C^6), 25.6 (C^8), 30.7 (C^7), 33.2 (C^9), 57.5 (C^{10}), 125.2 (C^4), 125.7 (C^{14}), 128.6 (C^{13} , C^{15}), 129.0 (C^{12} , C^{16}), 134.4 (C^{11}), 141.5 (C^2), 144.94 (C^5), 151.1 (C^1), 161.2 (C^3). Найдено, %: С 74.08; Н 6.96; N 5.34; Cl 13.56. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NCl}$. Вычислено, %: С 73.99; Н 6.93; N 5.39; Cl 13.68.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т. 1. Основы теории и практики применения. – Уфа: изд-во «Реактив», 1997. – 295 с.
2. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Кузнецов М.В. Современная техника и технология защиты от коррозии. – М.: Интер, 2005. – 406 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №5. – С.7-17.
4. ОСТ 39-099-79. Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах. – ВНИИСПТНефть, 1980.
5. Селимов Ф.А., Рутман О.Г., Джемилев У.М. Простой путь синтеза бициклических пиридиновых оснований из 1-этинилциклооктанов и хлорангидридов карбоновых кислот // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1988. – №11. – С.2604-2607.

Общая методика коррозионных испытаний.

Испытания соединений **1**, **2** в качестве ингибитора коррозии стали в кислородсодержащих средах проводили в лабораторных условиях гравиметрическим методом в соответствии с ⁴. Обезжиренные и высушенные до постоянной массы образцы стали Ст3 ГОСТ 380-2005 помещали в рабочую среду на 6 ч при 20 °С с добавлением ингибитора и без него. По истечении времени выдерживания образцы тщательно промывали в струе воды, погружали на 10 мин в раствор щелочи, снова промывали проточной водой и сушили до постоянной массы.

Скорость коррозии (ρ) вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t},$$

где m_1 – масса исходного образца, г;
 m_2 – масса образца после опыта, г;
 S – площадь поверхности образца, м^2 ;
 t – время испытания, ч.

Степень защиты от коррозии (Z) определяли по формуле:

$$Z = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} \cdot 100\%,$$

где ρ_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$;
 ρ_2 – скорость коррозии в среде с ингибитором, $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

References

1. Rakhmankulov D.L., Bugay D.E., Gabitov A.I., Golubev M.V., Laptev A.B., Kalimullin A.A. Inhibitory korrozii. T. 1. *Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion Inhibitors. T. 1. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, Reaktiv Publ., 1997, 295 p.
2. Rakhmankulov D.L., Zentsov V.N., Kuznetsov M.V. *Sovremennaya tekhnika i tekhnologiya zashchity ot korrozii* [Modern technique and technology of corrosion protection]. Moscow, Inter Publ., 2005, 406 p.
3. Kablov E.N. *Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tekhnologiy ikh pererabotki na period do 2030 g* [Strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period up to 2030]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2012, no.5, pp.7-17.
4. OST 39-099-79. Inhibitory korrozii. *Metod otsenki effektivnosti zashchitnogo deystviya ingibitorov korrozii v neftepromyslovyykh stochnykh vodakh* [Corrosion inhibitors. Method for evaluating the efficiency of protective effect of corrosion inhibitors in oilfield wastewater]. VNIISPNT' Publ., 1980.
5. Selimov F.A., Rutman O.G., Dzhemilev U.M. *Prostoy put' sinteza bitsiklicheskiy piridinovykh osnovaniy iz 1-etinil tsiklooktanov i khlorangidridov karbonovykh kislot* [A simple route for the synthesis of bicyclic pyridine bases from 1-ethynyl cyclooctanes and carboxylic acid chlorohydrines]. *Izvestiya AN SSSR. Ser. khim.* [Russ. Chem. Bul], 1988, no.11, pp.2604-2607.