

Р. А. Хуснутдинов (к.х.н., доц.)<sup>1</sup>, С. Л. Хурсан (д.х.н., проф.)<sup>1</sup>,  
 Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., с.н.с., вед. инж.)<sup>1</sup>, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., н.с., с.н.с.)<sup>2а</sup>,  
 С. А. Красько (к.х.н., доц.)<sup>2б</sup>, А. Г. Мустафин (д.х.н., академик АН РБ, в.н.с.)<sup>3</sup>,  
 И. Б. Абдрахманов (д.х.н., академик АН РБ, гл.н.с.)<sup>1</sup>

## СИНТЕЗ ПЕНТЕНИЛАРИЛАМИНОПИРИДИНИЙХЛОРИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ

<sup>1</sup> Уфимский институт химии РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем  
 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2353815, e-mail: husn\_rn@anrb.ru

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,

<sup>а</sup> кафедра общей химической технологии, <sup>б</sup> кафедра общей, аналитической и прикладной химии  
 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420935, e-mail: ksa.85@mail.ru

<sup>3</sup> Уфимский федеральный исследовательский центр РАН  
 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71, тел./факс (347)2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

R. A. Khusnutdinov<sup>2</sup>, S. L. Khursan<sup>2</sup>, R. N. Khusnitdinov<sup>2</sup>, V. M. Sharafutdinov<sup>1</sup>,  
 S. A. Kras'ko<sup>1</sup>, A. G. Mustafin<sup>3</sup>, I. B. Abdrakhmanov<sup>2</sup>

## SYNTHESIS OF PENTENYLARYLYMINOPYRIDINIUM CHLORIDES AND THE STUDY OF THEIR ANTICORROSION PROPERTIES

<sup>1</sup> Ufa Institute of Chemistry of Russian Academy of Sciences

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2353815, e-mail: husn\_rn@anrb.ru

<sup>2</sup> Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420935, e-mail: ksa.85@mail.ru

<sup>3</sup> Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia, ph. (347)2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

Синтезированные на основе крупнотоннажных отходов и доступных продуктов нефтехимических производств производные пентенилариламинопиридинийхлоридов (далее ПАПХ), представляют интерес в качестве потенциальных ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. Проанализирована корреляция между ингибирующими свойствами производных ПАПХ и их электронным строением с применением таких индексов реакционной способности, как  $q_N$  – заряд на атоме азота (анализ по Малликену), а.е.,  $Q_N$  – заряд на атоме азота (NBO анализ), а.е.,  $E_{homo}$  – энергия верхней занятой молекулярной орбитали, эВ,  $E_{lumo}$  – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, эВ,  $\mu$  – химический потенциал, эВ.  $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$ ;  $\pi$  – жесткость по Пирсону, эВ.  $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$ ;  $W$  – глобальный индекс электро-

Derivatives of pentenylarylamino pyridinium chlorides (hereinafter PAPC) were synthesized on base of large-tonnage wastes and available products of petrochemical industries as potential corrosion inhibitors for corrosion protection of oilfield equipment and pipelines. The correlation between the inhibiting properties of PAPC derivatives and their electronic structure was studied using such reactivity indices as  $q_N$  – charge on the nitrogen atom (Mulliken analysis), a.u.,  $Q_N$  – charge on the nitrogen atom (NBO analysis), a.u.,  $E_{homo}$  – the energy of the upper occupied molecular orbitals, eV,  $E_{lumo}$  – the energy of the lower vacant molecular orbitals, eV,  $\mu$  – the chemical potential, eV.  $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$ ;  $\pi$  – Pearson stiffness, eV.  $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$ ;  $W$  – the global index of electrophilicity, eV.  $W = \mu^2/2\pi$ . It was found that the best correlation is observed between the

Дата поступления 11.01.19

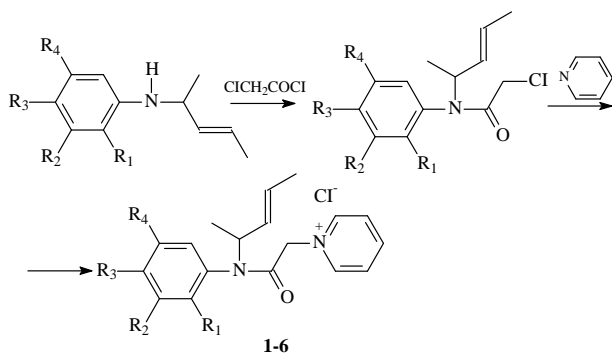
фильности, эВ.  $W = \mu^2/2\pi$ . Установлено, что лучшая корреляционная зависимость наблюдается между эффективностью защиты от коррозии, зарядом на атоме азота и энергией высших занятых молекулярных орбиталей. С использованием найденных уравнений регрессии осуществлен прогноз, на основе которого предсказана структура производных ПАПХ с высокой ингибирующей активностью.

**Ключевые слова:** алкенилариламинооксоэтиламмонийхлориды; индексы реакционной способности; квантово-химические параметры; корреляция; коэффициенты корреляции; прогноз антикоррозионной активности; уравнение регрессии.

Известно <sup>1-8</sup>, что производные пиридинов обладают высокой антикоррозионной активностью в кислых средах. Однако данные о взаимосвязи структурных параметров производных пиридинов и их антикоррозионных свойств к началу наших исследований отсутствовали. Целью настоящего исследования явилось изучение взаимосвязи электронного строения молекул в ряду производных пиридина и их ингибирующей активности в кислых средах, а также прогноз и выход к соединениям с высокой ингибирующей активностью.

## Материалы и методы исследования

В качестве испытуемых производных пиридина использовали продукты взаимодействия хлорацетилхлорида N-(1-метил-2-бутенил)анилина с пиридином <sup>7</sup>.



- 1  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ ;
- 2  $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$ ;
- 3  $R_2 = CH_3, R_1 = R_3 = R_4 = H$ ;
- 4  $R_3 = CH_3, R_2 = R_1 = R_4 = H$ ;
- 5  $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = R_4 = H$ ;
- 6  $R_1 = R_4 = CH_3, R_2 = R_3 = H$

Степень защиты от коррозии  $Z\%$  определяли в соответствии с ОСТ 39-099-79 <sup>9</sup>. В качестве модели сточной воды (МСВ) использовали МСВ состава, г/л: NaCl – 111.5,  $MgCl_2 \cdot H_2O$  – 34.0,  $CaCl_2 \cdot H_2O$  – 10.8. Содержание сероводорода составляло 1000.0 мг/л. Расчетную степень защиты  $Z_{расч}$  вычисляли с

efficiency of corrosion protection and charge on the nitrogen atom and the energy of higher occupied molecular orbitals. Using the found regression equations, the prediction was made and series of high inhibitory activity PAPC derivatives were synthesized.

**Key words:** alkenylarylaminooxyethylammonium chlorides; anticorrosion activity prediction; correlation; correlation coefficients; quantum chemical parameters; reactivity indexes; regression equation.

использованием уравнения регрессии для ряда на атоме азота (табл. 1).

Квантово-химические параметры  $q_N$  – заряд на атоме азота (анализ по Малликену), а.е.,  $Q_N$  – заряд на атоме азота (NBO анализ), а.е.,  $E_{homo}$  – энергия верхней занятой молекулярной орбитали, эВ,  $E_{lumo}$  – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, эВ,  $\mu$  – химический потенциал, эВ.  $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$ ;  $\pi$  – жесткость по Пирсону, эВ.  $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$ ;  $W$  – глобальный индекс электрофильности, эВ.  $W = \mu^2/2\pi$  рассчитаны с помощью программы PCGAMESS (d, p) <sup>10</sup> в приближении B3LYP/6-31G (d, p) + IEFPCM (вода) <sup>11,12</sup> с полной оптимизацией строения исследуемого соединения. Соответствие найденной структуры минимуму поверхности потенциальной энергии контролировали расчетом набора частот колебаний молекулы. Во всех случаях установлено отсутствие мнимых частот колебаний.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные электронные свойства производных пиридина, а также определенные и вычисленные для этих соединений степени защиты от коррозии  $Z\%$ ,  $Z_{расч}$ : в табл. 3 даны коэффициенты корреляции и уравнения регрессии.

Таблица 1

### Химические потенциалы и индексы электрофильности соединений 1–6

№	$\mu_1$	$W_1$	$\mu_2$	$W_2$
1	4.736	4.665	4.814	4.669
2	4.579	4.672	4.828	4.675
3	4.570	4.660	4.793	4.662
4	4.557	4.656	4.790	4.662
5	4.491	4.664	4.778	4.661
6	4.441	4.660	4.808	4.668

Синтезированные соединения испытаны в качестве ингибиторов коррозии с использованием квантово-химических параметров и корреляционного анализа. Как видно из табл. 3, максимальная корреляционная зависимость в

Квантово-химические параметры соединений 1–6

№	$q_N$	$Q_N$	$E_{\text{homo}1}$	$E_{\text{homo}2}$	$E_{\text{homo}3}$	$E_{\text{homo}4}$	$E_{\text{lumo}}$	$Z\%$	$Z_{\text{расч}}$
1	-0.424	-0.481	-6.933	-7.140	-7.167	7.295	-2.332	77.0	-
2	-0.426	-0.480	-6.822	-6.985	-7.018	-7.320	-2.335	81.3	-
3	-0.426	-0.480	-6.811	-6.941	-7.121	-7.257	-2.329	84.5	84.9
4	-0.424	-0.481	-6.786	-6.944	-7.137	-7.252	-2.327	83.1	84.4
5	-0.435	-0.480	-6.653	-8.893	-6.971	-7.227	-2.329	89.0	87.2
6	-0.433	-0.480	-6.550	-6.966	-6.982	-7.284	-2.332	87.2	86.7
7	-0.463	-0.480	-6.653	-8.893	-6.971	-7.227	-2.329	94.2	94.3
8	-0.468	-0.480	-6.550	-6.966	-6.982	-7.284	-2.332	95.2	95.6

Таблица 3

Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии для соединений 1–6

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии
$q_N$	1 – 6	0.80	$Z = -125.77 - 492.9q_N$ $Z = -23.45 - 254.4q_N$
	2 – 6	0.83	
	3 – 6	0.9793	
	3 – 7	0.956	
	3 – 6, 8	97.2	
$Q_N$	1 – 6	0.31	Нет корреляции
$E_{\text{homo}1}$	1 – 6	0.78	$Z = 375.366 + 43.06E_{\text{homo}1}$
	1 – 5	0.94	
	1, 2, 4(3), 5	0.998	
	1, 2, 3, 5, 7	0.991	
$E_{\text{homo}2}$	1, 2, 3, 5, 8	0.96	$Z = 318.28 + 33.82E_{\text{homo}2}$ $Z = 366,3 + 40.6E_{\text{homo}2}$
	1 – 6	0.66	
	3 – 6	0.95	
$E_{\text{homo}3}$	1 – 4, 7, 8	0.966	Нет корреляции
	1 – 6	0.55	
	1, 3 – 6	0.77	
$E_{\text{homo}4}$	3 – 6	0.93	Нет корреляции
	1 – 6	0.42	
	1 – 5	0.64	
	1, 3 – 5	0.94	
$E_{\text{lumo}}$	1, 3 – 5, 7	0.54	Нет корреляции
	1, 3 – 5, 8	0.56	
	1 – 6	0.13	
	1 – 6	0.86	
$\mu_1$	1, 4 – 6	0.88	Нет корреляции
	1 – 4, 6	0.93	
	1 – 6	0.41	
$\mu_2$	1 – 5	0.61	$Z = 1633.22 - 323.3\mu_2$ Нет корреляции
	1, 3 – 5	0.96	
	1, 3 – 5, 7	0.54	
	1, 3 – 5, 8	0.56	
	1 – 6	0.013	
$W_1$	1 – 6	0.196	Нет корреляции
$W_2$	1 – 6	0.196	Нет корреляции

этом ряду соединений наблюдается  $q_N$ ,  $E_{\text{homo}1}$  и  $E_{\text{homo}2}$ . Для всей выборки **1–6** в случае  $q_N$  коэффициент корреляции составляет 0.80. При исключении выпадающих соединений (**1** и **2**) из общей выборки наблюдается повышение коэффициента корреляции, который достигает 0.98.

Для  $E_{\text{homo}1}$  при выборке **1–6** коэффициент корреляции составляет 0.78. Удаление выпадающих соединений **4** и **6** приводит к повышению коэффициента корреляции до 99%. В случае  $E_{\text{homo}2}$  при выборке **1–6** коэффициент корреляции составляет 0.66. При исключении соединений **1** и **2** коэффициент корреляции достигает 0.95. Корреляционные зависимости для других параметров менее выражены по

сравнению с  $q_N$ ,  $E_{\text{homo}1}$  и  $E_{\text{homo}2}$ , коэффициенты корреляции для которых находятся в пределах 0.1–0.78 (табл.3).

С использованием уравнений регрессии для  $q_N$ ,  $E_{\text{homo}1}$  и  $E_{\text{homo}2}$  прогнозированы производные пиридина **7,8** с пентенильными радикалами в ароматическом ядре, обладающие наивысшей ингибирующей активностью.

Методики синтеза соединений **7,8**, а также их физико-химические характеристики приведены в работе <sup>7</sup>. Для соединений **7**  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ; **8**  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ .

Квантово-химические параметры прогнозируемых соединений приведены в табл. 2.

Полный набор соединений с удовлетворительной степенью точности может быть описан корреляционным уравнением (табл. 4).

Таблица 4

**Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии с участием синтезированных по результатам прогноза соединений 7,8**

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии
$q_N$	3 – 7,8	0.955	$Z = -23.45 - 254.4q_N$
$E_{homo1}$	1,2,3,5,7,8	0.96	$Z = 375.366 + 43.06E_{homo1}$
$E_{homo2}$	1 – 4 ,7,8	0.966	$Z = 366.3 + 40.6E_{homo2}$

**Литература**

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии.— М.: Химия, 1977.— 352 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов.— Л.: Химия, 1986.— 144 с.
3. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах.— М.: Металлургия, 1986.— 129 с.
4. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии.— М.: Недра, 1982.— 206 с.
5. Легезин Н.Е., Глазов Н.П., Кесельман Г.С., Кутювая А.А. Защита от коррозии промышленных сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности.— М.: Недра, 1973.— 168 с.
6. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения.— М. Недра, 1966.— 167 с.
7. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
8. Гатауллин Р.Р., Хазиев Э.В., Хуснитдинов Р.Н., Борисов И.М., Абдрахманов И.Б. Кинетические закономерности синтеза ингибитора кислотной коррозии 5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[b]индола // ЖПХ.— 2001.— Т.74, вып.11.— С.1850-1852.
9. ОСТ 39-099-79. Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромышленных сточных водах.— Уфа: ВНИИСПТнефть, 1980.
10. Granovsky A.A., [http:// assik/chem.msu.ru/gran/amess/ndex.html](http://assik/chem.msu.ru/gran/amess/ndex.html).
11. Stephens P.J., Delvin F.J., Chabalovsky C.F., Frisch M.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // J. Phys. Chem.— 1994.— V.98, №45.— Pp.11623-11627.
12. Rassolov V., Pople J.A., Ratner M., Windus T.L. 6-31G Basis set for stoms K through Zn // J.Chem.Phys.— 1998.— V.109, №4.— Pp.1223-1229.

С использованием приведенного корреляционного уравнения для  $q_N$  вычислены расчетные значения коррозионной активности исследованных соединений. Как видно из табл. 2 и 4, экспериментальные и расчетные значения степени защиты для синтезированных соединений совпадают в пределах точности эксперимента и стандартных ошибок расчетов.

По результатам проведенных коррозионных исследований прогнозируемые соединения (7,8) рекомендованы к промышленным испытаниям.

**References**

1. Rozenfel'd I.L. *Ingibitory korrozii* [Corrosion inhibitors]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 352 p.
2. Reshetnikov S.M. *Ingibitory kislotnoi korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 144 p.
3. Ivanov E.S. *Ingibitory korrozii metallov v kislykh sredakh* [Inhibitors of corrosion of metals in acidic environments]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 129 p.
4. Saakiyan L.S., Efremov A.P. *Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii* [Protection of oil field equipment against corrosion]. Moscow, Nedra Publ., 1982, 206 p.
5. Legezin N.E., Glazov N.P., Kesel'man G.S., Kutovaya A.A. *Zashchita ot korrozii promyslovykh sooruzhenii v gazovoi i neftedobyvayushchei promyshlennosti* [Corrosion protection of fishing construction in the gas and oil industry]. Moscow, Nedra Publ., 1973, 168 p.
6. Gonik A.A. *Serovodorodnaya korroziya i mery eyo preduprezhdeniya* [Hydrogen sulfide corrosion and its preventive measures]. Moscow, Nedra Publ., 1966, 167 p.
7. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Peregruppировка Klyayzena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Claisen's rearrangement among aromatic amines].— Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
8. Gataullin R.R., Khaziev E.V., Khusnitdinov R.N., Borisov I.M., Abdrakhmanov I.B. *Kineticheskie zakonomernosti sinteza ingibitora kislotnoi korrozii 5-metil-1,2,3,3a,4,8b-geksagidrociklopent[b]indola* [Kinetic laws of synthesis of 5-methyl-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indole—the acid corrosion inhibitor]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2001, vol.74, no.11, pp.1850-1852.
9. OST 39-099-79. Corrosion inhibitors. Method for assessing the effectiveness of the protective action of corrosion inhibitors in oilfield wastewater. Ufa, VNIISPTneft' Publ., 1980.
10. Granovsky A.A., [http:// assik/chem.msu.ru/gran/amess/ndex.html](http://assik/chem.msu.ru/gran/amess/ndex.html).
11. Stephens P.J., Delvin F.J., Chabalovsky C.F., Frisch M.J. [Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol.98, no.45, pp.11623-11627.
12. Rassolov V., Pople J.A., Ratner M., Windus T.L. [6-31G Basis set for stoms K through Zn]. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, vol.109, no.4, pp. 1223-1229.