

Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., с.н.с.)¹, Р. Р. Гатауллин (д.х.н., проф.)¹,
Р. М. Султанов (д.х.н., проф.)², И. В. Озден (к.х.н., доц.)²

АДДУКТЫ БУТАДИЕНА С АМИНОПИРИДИНАМИ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: husnitdinov@mail.ru, gataullin@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Пожарная и промышленная безопасность»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: sultanov55@mail.ru

R. N. Khusnitdinov¹, R. R. Gataullin¹, R. M. Sultanov², I. V. Ozden²

BUTADIENE ADDUCT WITH AMINOPYRIDINES AS METAL CORROSION INHIBITORS

¹ Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: husnitdinov@mail.ru, gataullin@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: sultanov55@mail.ru

Представлены результаты исследования антикоррозионных свойств N-моно- и N,N-бис-октадиениламинопиридинов в 15%-ном растворе соляной кислоты. Показано, что все аминопиридины обладают высокой ингибирующей активностью по отношению к кислотной коррозии металлов. Появление второй алкадиенильной группы при атоме азота способствует существенному снижению скорости коррозии и повышению степени защиты как в случае 3-метил-, 4-метил- или 5-метил-2-(N,N-бис-октадиенил)пиридинов, так и их гомолога, не содержащего при ароматическом кольце метильного заместителя. В то же время, при замене второго октадиенильного звена при атоме азота 2-, 3- или 4-(N-октадиенил)аминопиридинов на пропильный фрагмент такое повышение ингибирующей активности не наблюдается.

Ключевые слова: аминопиридин; кислотная коррозия; октадиенилариламины; теломеры.

Производные пиридина используются в различных исследованиях, в том числе и направленных на поиск новых вспомогательных материалов, применение которых позволяет повысить эффективность процессов в нефтяной и газовой промышленности, таких как лиганды катализаторов, применяемых в фильтрах для обессеривания углеводородов для реактивного топлива¹, или продлить сроки службы оборудования, используя ингибиторы коррозии металлов в агрессивных сре-

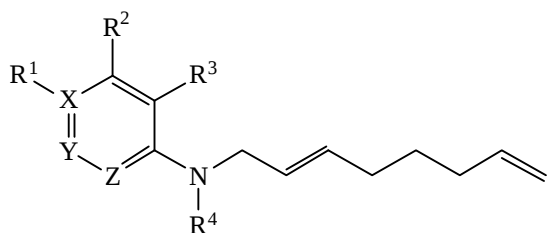
The article presents the results of a study of the anticorrosion properties of N-mono- and N,N-bis-octadienylaminepyridines in a 15% hydrochloric acid solution. All aminopyridines have been shown to have a high inhibitory activity against acid corrosion of metals. The appearance of the second alkadienyl group at the nitrogen atom contributes to a significant decrease in the corrosion rate and an increase in the degree of protection both in the case of 3-methyl-, 4-methyl- or 5-methyl-2-(N,N-bis-octadienyl)pyridines, and their homologue, which doesn't contain a methyl substituent on the aromatic ring. At the same time, when the second octadienyl unit at the nitrogen atom of 2-, 3-, or 4-(N-octadienyl)aminopyridines is replaced by a propyl fragment, no such increase in inhibitory activity is observed.

Key words: acid corrosion; aminopyridine; octadienylarylamines; telomeres.

дах^{2,3}. Алкиламины или алкилполиамины широко исследуются и как непосредственные участники других видов коррозии⁴⁻⁸. Ранее⁹ взаимодействием бутадиена с аминопиридинами в присутствии комплексов палладия были получены алкадиенилированные по атому азота N-(2,7-октадиенил)пиридины, наличие в которых вторичного арилалкадиениламинного и гетероциклического аминного фрагментов могли бы усилить их антикоррозионные свойства.

Дата поступления 27.05.22

В настоящей работе приведены результаты исследования, проведенного с целью получения данных об ингибирующей активности алкадиениламинопиридинов (рис. 1) ⁵ в кислой среде коррозии образцов стали СТ.3 (ГОСТ 380-71).



oct = 2,7-octadien-1-yl

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (1)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (2)

Y = N, X = Z = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (3)

Y = N, X = Z = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (4)

X = N, Y = Z = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (5)

X = N, Y = Z = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (6)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = Me (7)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = H, R³ = Me, R⁴ = oct (8)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = Me (9)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R³ = H, R² = Me, R⁴ = oct (10)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = H (11)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = oct (12)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Pr (13)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R³ = H, R² = Me, R⁴ = Pr (14)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = Pr (15)

Рис. 1. N-моно и N,N-бис(2,7-октадиенил)пиридины 1-15

Испытания проводились в специальных сосудах емкостью 250 мл с обратным холодильни-

ком, которые термостатировали с точностью ± 1 °C. Для сравнительных опытов в качестве модельной среды использовали 15%-ный раствор HCl. Результаты испытаний аминов представлены в табл. 1.

Чистоту соединений контролировали на хроматографе Хром-41, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2400×3 мм, подвижная фаза силиконовый эластомер SE-30 5% на хроматоне N-AW, газ-носитель – гелий, рабочая температура 100–300 °C. Применяемые для определения степени коррозии стальные пластины взвешивали на аналитических весах «ВЛР-200г» 2-ого класса точности (ГОСТ 19491-74). Октадиениламинопиридины синтезированы согласно методикам, приведенным в работе ⁹, и их физико-химические характеристики соответствовали описанным ⁹.

Обезжиренные и высушенные до постоянного веса образцы из стали марки СТ.3 ГОСТ 380-71 помещали в рабочую среду на 6 ч при 20 °C с добавлением предложенного ингибитора и без него. По истечении времени выдерживания образцы тщательно промывали в струе воды, погружали на 5–10 мин в раствор щелочи, вновь промывали проточной водой и сушили до постоянного веса. Далее образцы взвешивали с точностью до 0.0002 г.

Скорость коррозии (ρ), степень защиты стали от коррозии (Z) определяли в соответствии с формулами (1) и (2):

$$\rho = (m_1 - m_2) / S \cdot t, \quad (1)$$

где $m_1 - m_2$ – изменение массы, г;
 S – площадь образца, м²;
 t – время испытания, ч.

Таблица 1

**Антикоррозионная активность
N-моно- и N,N-бис(октадиенил)аминопиридинов в 15%-ном растворе HCl**

№	Название соединения	ρ_2 , г/м ² ·ч	Z, %
1	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.155	96.9
2	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.05	99.0
3	3-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.195	96.1
4	3-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.1	98.0
5	4-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.205	95.9
6	4-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.11	97.8
7	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-3-метилпиридин	0.25	95.0
8	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-3-метилпиридин	0.095	98.1
9	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-4-метилпиридин	0.155	96.9
10	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-4-метилпиридин	0.05	99.0
11	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-5-метилпиридин	0.26	96.8
12	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-5-метилпиридин	0.05	99.0
13	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]аминопиридин	0.24	97.2
14	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]амино-4-метилпиридин	0.26	96.8
15	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]амино-5-метилпиридин	0.115	97.7

Условия опытов: контрольная скорость коррозии $\rho_1 = 5.0$ г/м²·ч; $t = 20$ °C; дозировка 0.2 мас. ч.

$$Z = (\rho_1 - \rho_2) \cdot 100\% / \rho_1, \quad (2)$$

где ρ_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/м²·ч;

ρ_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/м²·ч.

Исследования показали, что представленные аминопиридины проявляют высокие защитные свойства, что, вероятно, обусловлено наличием двух адсорбционных центров в молекуле и высокой растворимостью их в агрессивной среде. Рост длины цепи для аминопиридинов сопровождается повышением эффективности защиты, что согласуется с литературными данными¹⁰. Исключение составляют случаи, когда при соседнем атоме углерода адсорбционно-активного центра пиридина имеются заместители. Гидрирование двойных связей октадиенильного радикала снижает ингибирующие свойства. Анализ эффективности защиты октадиенильных производных 2-, 3- и 4-аминопиридинов показывает, что нет существенных различий в антикоррозионной активности в зависимости от региолокализации адсорбционных центров, степень защиты всех испытанных октадиениламинопиридинов превышает 95%. Эффективность защиты в этих случаях различаются в пределах нескольких процентов. Лучшие показатели получены при использовании в качестве ингибиторов коррозии диоктадиенильных производных. Появление второго октадиенильного фрагмента, в зависимости от структурных факторов самого пиридинового кольца, способствует

снижению скорости коррозии (ρ) от 2 до 5 раз при применении этого бис-октадиенильного гомолога по сравнению с моно-алкадиенилированным аминопиридином. В случае N-пропилзамещенных N-октадиенилпиридинов метильная группа при атоме С-5 способствует двукратному снижению скорости коррозии по сравнению с С-3 и С-4 метилзамещенными аналогами, а также по сравнению с 5-метил-N-октадиенилпиридином.

Таким образом, N-(2,7-октадиенил)аминопиридины проявляют высокую активность против кислотной коррозии металлов. Появление второй алкадиенильной группы при атоме азота повышает их антикоррозионные свойства.

Экспериментальная часть

Чистоту соединений контролировали на хроматографе Хром-41, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2400×3 мм, подвижная фаза силиконовый эластомер SE-30 5% на хроматоне N-AW, газ-носитель – гелий, рабочая температура 100–300 °С. Спектры ЯМР записаны на приборе Tesla BS-480B с рабочей частотой 100 МГц в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры записаны на приборе MX-1306 с энергией ионизации электронов 70 эВ, температура в камере ионизации 200 °С. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-Analyzer-Евро-2000 (диапазон определения массовой доли элементов, % 0.005-100). Для ТСХ анализов использованы пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А (ЗАО «Сорбполимер», Краснодар, Россия).

Литература

1. Тарханова И.Г., Коновалов В.П. Гетерогенные катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди в процессах окисления меркаптанов // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, №3. – С.218-224.
2. Юрченко Р.И., Погребова И.С., Пилипенко Т.Н., Шубина Т.Е. Коррозионно-защитные свойства бромидов 1-генацилметил-2-арилкарбамино(арилтиокарбамино)пиридиния // ЖПХ. – 2006. – Т.79, №12. – С.1993-1997.
3. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Хосейнзаде Ш.Б., Агаева М.А., Мехтиева Г.М., Алиева С.Г. Синтез ингибиторов сероводородной коррозии для нефтедобычи // Нефтехимия. – 2013. – Т.53, №6. – С.473-475.
4. Веденяпина Д., Кузнецов В.В., Махова Н.Н., Родикова Д.И. Коррозия золотого анода в водном растворе 1,2-диаминопропана с образованием коллоидных наночастиц золота. // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т.69, №10. – С.1884-1891.
5. Озтюрк С., Окай С., Йылдырым А. Синтез, биологическая активность и антикоррозионные свойства новых амфифильных соединений на основе хиназолин-4(3H)-она // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т.69, №11. – С.2205-2214.

References

1. Tarkhanova I.G., Konovalov V.P. [Heterogeneous Catalysts Based on Immobilized Copper Complexes in the Oxidation of Mercaptans]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.3, pp.218-224.
2. Yurchenko R.I., Pogrebova I.S., Pilipenko T.N., Shubina T.E. [Corrosion-Protective Properties of 1-henacylmethyl-2-arylcarbamido(arylthiocarbamido)pyridinium Bromides]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol.79, no.12, pp.1969-1972.
3. Magerramov A.M., Bairamov M.R., Khoseinzade Sh.B., Agaeva M.A., Mekhtieva G.M., Alieva S.G. [Synthesis of Hydrogen Sulfide Corrosion Inhibitors for Oil Production]. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol.53, no.6, pp.423-425.
4. Vedenyapina M.D., Kuznetsov V.V., Makhova N.N., Rodikova D.I. [Gold anode corrosion in aqueous solution of 1,2-diaminopropane with formation of colloidal gold nanoparticles]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, no.10, pp.1884-1891.
5. Ozturk S., Okay S., Yuldurum A. [Synthesis, anticorrosion, antibacterial, and antifungal activity of new amphiphilic compounds possessing quinazolin-4(3H)-one scaffold]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, no.11, pp.2205-2214.

6. El Aatiaoui A., Daoudi W., El Boutaybi A., Guo L., Benchat N.-E., Aouinti A., Oussaid A., Loutou M. Synthesis and anticorrosive activity of two new imidazo[1, 2-a]pyridine Schiff bases // *J. Molec. Liq.*– 2022. – V.350. – P.118458.
7. Verma C., Olasunkanmi L.O., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Obot I.B. Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies // *J. Phys. Chem. C.*– 2016. – V.120, №21. – Pp.11598-11611.
8. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Eseola A.O. Anticorrosion Potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on Mild Steel in Sulfuric Acid Solution: Experimental and Theoretical Study // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2011. – V.50, №4. – Pp.2098-2110.
9. Фахретдинов Р.Н., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Джемилев У.М. Теломеризация аминопиридинов с бутадиеном, катализируемая комплексами палладия // *ЖОрХ.*– 1984. – Т.20, №5. – С.1101-1108.
10. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1978. – 184 с.
6. El Aatiaoui A., Daoudi W., El Boutaybi A., Guo L., Benchat N.-E., Aouinti A., Oussaid A., Loutou M. [Synthesis and anticorrosive activity of two new imidazo[1, 2-a]pyridine Schiff bases]. *J. Molec. Liq.*, 2022, vol.350, p.118458.
7. Verma C., Olasunkanmi L.O., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Obot I.B. [Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies]. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol.120, no.21, pp.11598-11611.
8. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Eseola A.O. [Anticorrosion Potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on Mild Steel in Sulfuric Acid Solution: Experimental and Theoretical Study]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol.50, no.4, pp.2098-2110.
9. Fakhretdinov R.N., Khusnitdinov R.N., Abdrakhmanov I.B., Dzhemilev U.M. *Telomerizatsiya aminopiridinov s butadienom, kataliziruyemaya kompleksami palladiya* [Telomerization of aminopyridines with butadiene catalyzed by palladium complexes]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of Organic Chemistry], 1984, vol.20, no.5, pp.1101-1108.
10. Grigoriev V.P., Ekilik V.V. *Khimicheskaya struktura i zashchitnoe deystvie ingibitorov korrozii* [Chemical structure and protective action of corrosion inhibitors]. Rostov-na-Donu, RGU Publ., 1978, 184 p.