

Ш. Ш. Джумаев (асп.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., преп.), Р. Р. Чанышев (д.т.н., проф.),
О. Р. Латыпов (д.т.н., проф.), Г. Р. Солоп (к.т.н., доц.), Г. З. Раскильдина (к.х.н., доц.)

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Sh. Sh. Dzhumaev, Yu. G. Borisova, R. R. Chanyшев,
O. R. Latypov, G. R. Solop, G. Z. Raskil'dina

ANTI-CORROSION PROPERTIES OF SOME HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Изучена эффективность снижения скорости коррозии углеродистой стали 20 в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) в присутствии ряда амидов, содержащих 1,3-диоксациклованные фрагменты. Оценка защитного эффекта проводилась на приборе «Монитор-2М» методом поляризационного сопротивления. Результаты тестирования показали, что среди испытанных гетероциклических соединений максимальный антикоррозионный эффект проявляют амиды, имеющие в своем строении 1,3-диоксолановую группу.

Ключевые слова: амиды; ацетали; замещенные 1,3-диоксоланы и 1,3-диоксаны; ингибиторы коррозии; сложные эфиры.

The efficiency of reducing of the corrosion rate of carbon steel 20 in a model corrosion medium (GOST 9.502-82) in the presence of a number of amides containing 1,3-dioxacyclane fragments was studied. Assessment of the protective effect was carried out on the device «Monikor-2M» by the method of polarization resistance. Testing results showed that among studied heterocyclic compounds, amides with 1,3-dioxolane group in their structure exhibit the maximum anti-corrosion effect.

Key words: acetals; amides; corrosion inhibitors; esters; substituted 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes.

Одним из видов антикоррозионных мероприятий является ингибиторная защита внутренней поверхности трубопроводов, основанная на применении химических реагентов - ингибиторов коррозии¹. Из анализа компонентного состава реагентов, используемых в нефтегазовом комплексе², следует, что высокий защитный эффект обеспечивается в основном соединениями, содержащими в своем строении атомы кислорода и/или азота (1,3-диоксациклоалканы, циклические и линейные эфиры, амины, амиды и др.). Ранее^{3,4} было показано, что циклические ацетали и их гетероаналоги являются эффективными ингибиторами коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей в кислотных и сероводородсодержащих средах. В продолжение работ в этой области нами были синтезированы различные заме-

щенные амиды, антикоррозионная активность которых была протестирована в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82).

Так, на основе ранее синтезированных⁵⁻⁷ сложных эфиров монохлоруксусной кислоты **1a, б**, содержащих 1,3-диоксолановые заместители, морфолина **2a** и диэтиламина **2б**, были получены амиды **3a-г** (схема 1).

При взаимодействии (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлороацетата (**1a**) и (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2-хлороацетата (**1б**) с морфолином **2a** и диэтиламином **2б** в среде ДМСО при 80 °С за 8–10 ч были получены соединения **3a-г** с выходами 50–90 %.

Реакцией хлорангидрида бензойной кислоты **4** с N-бензил-1-1(1,3-диоксолан-4-ил)метиламином **5a** и N-бензил-1-1(2,2-дихлорциклопропил)-метиламином **5б** в среде ДМФА при 60 °С синтезированы амиды **6a, б** с выходами, близкими к количественному (схема 2).

Дата поступления 04.10.19

Следует отметить, что вторичные амины **5a,б** были получены по ранее известной методике ⁸ с использованием ТЭБАХ, ДМСО и гидроксида калия.

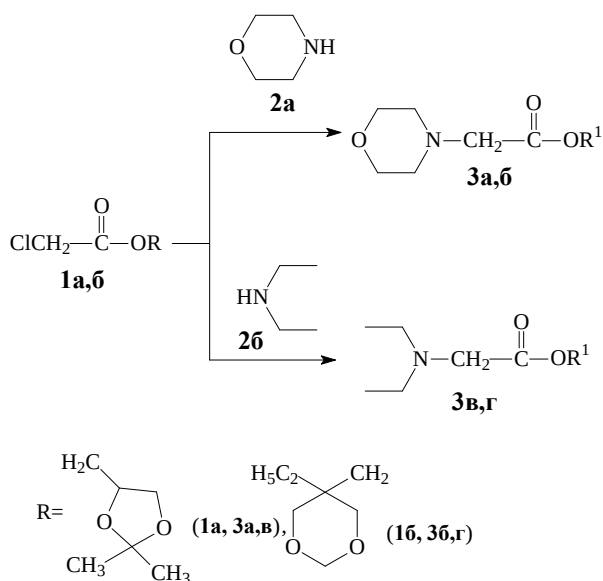


Схема 1.

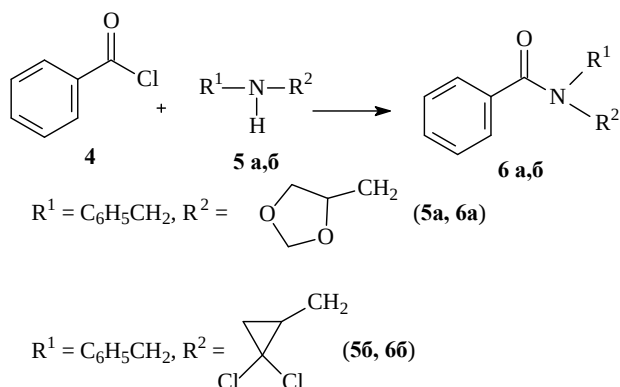
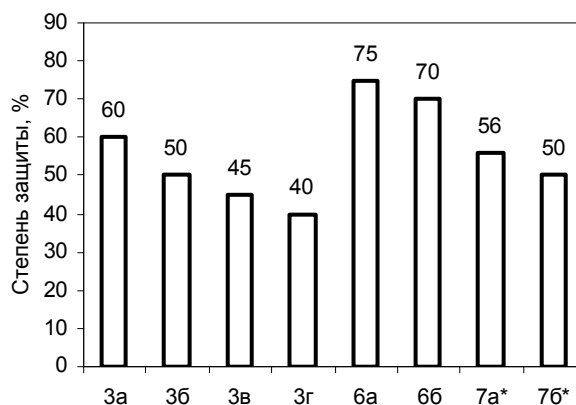


Схема 2.

Скорость электрохимической коррозии в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) определяли с помощью прибора (индикатора коррозии) «Монитор - 2М» по известной методике ⁹. Синтезированные соединения **3a-г**, **6a,б** с массовой концентрацией действующего вещества 0.1 г/л в 1,4-диоксане добавляли в модельную коррозионную среду (ГОСТ 9.502-82). Продолжительность анализа составляла 150 мин. Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наибольшую антикоррозионную эффективность среди изученного ряда синтезированных соединений **3a-г** и **6a,б** проявили соединения **6a** (75%) и **6б** (70%), а наименьшую – вещества **3в,г** (45 и 40 % соответственно). Можно предположить, что

наличие амидной связи способствует гидрофильности молекул **3a-г** и **6a,б** и увеличивает степень хемосорбции на поверхности металла.



*Состав модельной коррозионной среды (ГОСТ 9.502-82), мг/дм³: NaCl – 914, MgSO₄ – 250, Na₂SO₄ – 1924, NaHCO₃ – 361, CaCl₂ – 237.

Результаты антикоррозионных исследований соединений **7a,б были ранее описаны в работах ^{10, 11}

Рис. 1. Эффективность снижения плотности коррозионного тока (степень защиты, %) в присутствии веществ **3a-г**, **6a,б**, **7a,б**.

Сравнение данных по эффективности снижения плотности коррозионного тока в присутствии реагентов **3a-г**, **6a,б** согласуется с ранее описанными результатами для соединений N-бензил-(1,3-диоксолан-4-ил)метиламин **7a** и N-бензил-1-1-(2,2-дихлорциклопропил)-метиламин **7б** ^{10, 11} (рис. 1).

Экспериментальная часть

Скорость электрохимической коррозии в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) определяли с помощью прибора (индикатора коррозии) «Монитор -2М» по известной методике ⁹. Синтезированные соединения **3a-г**, **6a,б** с массовой концентрацией действующего вещества 0.1 г/л в 1,4-диоксане добавляли в модельную коррозионную среду (ГОСТ 9.502-82). Продолжительность анализа составляла 150 мин.

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка капиллярная длиной 25 м, фаза поли-[5%-дифенил-95%-диметилсилоксан]), температура анализа 50–280 °C с программированным нагревом 8 °C/мин. Масс-спектры получали на приборе Кристалл-5000 М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, фаза CR-5-ms, температура в ко-

лонке от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С. Повышение температуры происходило со скоростью 20 °С / мин. Газ-носитель — гелий. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» (1H 500.13 МГц) в CDCl₃.

Общая методика получения **3а-в**.

Смесь 0.1 моль эфира **1а,б**, 0.2 моль амина **2а,б**, 80 мл ДМСО (либо ДМФА) перемешивали при $t = 80$ °С в течение 8-10 ч. По окончании реакции реакционную смесь охлаждали, сушили над хлоридом кальция, фильтровали и упаривали. Целевые продукты выделяли при пониженном давлении.

2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-ил-ацетат (3а). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 100$ °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.3 (с, 3H, C⁷H₃), 1.40 (с, 3H, C⁶H₃), 3.68 (дд, 1H, C⁴H, ²J 6.1, ³J 6.1, ³J 4.4), 4.00-4.05 (дд, 2H, C¹²H₂, ²J 6.9), 4.11 (дд, 2H, C⁵H₂, ²J 6.1, ³J 6.1), 4.30 (дд, 2H, C⁸H₂, ²J 4.4, ³J 6.1). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 25.21 (C⁷), 26.56 (C⁶), 40.66 (C¹²), 61.58 (C⁸), 63.66 (C⁴), 73.17 (C⁵), 109.93 (C²), 167.13 (C¹⁰). Масс-спектр m/e , ($I_{\text{отн}}$, %): М⁺ нет, 193/195(40/8), 101(22), 77/79(18/4), 57(16), 43(100), 41(8).

2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил N,N-диэтилглицинат (3б).

Выход 50%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.29 (с, 3H, C⁷H₃), 1.35 (с, 3H, C⁶H₃), 3.68-3.75 (м, 1H, C⁴H), 3.90-4.05 (м., 2H, C⁵H₂), 4.32 (дд, 2H, C⁸H₂, ²J 4.4, ³J 6.1), 7.03-7.64 (м., 4H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 23.54 (C⁷), 40.32 (C¹²), 62.69 (C⁸), 64.75 (C⁴), 72.61 (C⁵), 108.91 (C²), 167.71 (C¹⁰).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил - морфолин-4-ил-ацетат (3в). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 117-119$ °С (1 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 0.87 с (3H, C¹H₃), 1.23 т (2H, C⁷H₂, ³J 6.1), 2.00 с (3H, C¹¹H₃), 3.55 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_а, J 6.0), 3.80 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_б, J 6.1), 4.18 д (2H, C⁹H₂, ²J 4.0), 4.61 д (1H, C¹²H_а), 4.96 д (1H, C¹²H_б), 5.50 с (1H, C²H_а), 6.00 с (1H, C²H_б). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 6.98 (C¹), 18.29 (C¹¹), 23.93

(C⁷), 36.64 (C⁶), 63.98 (C⁹), 71.93 (2C⁵⁺⁴), 94.20 (C²), 125.54 (C¹²), 136.18 (C⁵), 167.07 (C=O).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил) метил N,N-диэтилглицинат (3г). Выход 50%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 0.87 с (3H, C¹H₃), 1.23 т (2H, C⁷H₂, ³J 6.1), 2.00 с (3H, C¹¹H₃), 3.55 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_а, J 6.0), 3.80 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_б, J 6.1), 4.18 д (2H, C⁹H₂, ²J 4.0), 4.61 д (1H, C¹²H_а), 4.96 д (1H, C¹²H_б), 5.50 с (1H, C²H_а), 6.00 с (1H, C²H_б). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 6.98 (C¹), 18.29 (C¹¹), 23.93 (C⁷), 36.64 (C⁶), 63.98 (C⁹), 71.93 (2C⁵⁺⁴), 94.20 (C²), 125.54 (C¹²), 136.18 (C⁵), 167.07 (C=O).

Общая методика получения **6а,б**.

К смеси 0.05 моль амина и 0.05 моль (4 г) пиридина при перемешивании добавляли 0.05 моль (7 г) хлорангидрида бензойной кислоты. Смесь перемешивали в течение 3 ч. Затем в реакционную массу вливали смесь из 15 г льда и 30 мл 1М HCl. Органический остаток отделяли, сушили, отфильтровывали и отгоняли растворитель.

N-бензил-N-[(1,3-диоксолан-4ил)метил]-бензамид (6а). Выход 80%. $T_{\text{кип}} = 87$ °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 3.22-3.37-3.43 м (2H, C¹H₂), 3.62 т (1H, C⁵H_а, ²J 7.8, ³J 7.8), 3.87 т (1H, C⁵H_б, ²J 7.8, ³J 7.8), 4.44-4.50 м (1H, C⁴H), 4.75 с (2H, C¹H₂), 4.82 с (1H, C²H_а), 4.99 с (1H, C²H_б), 7.20-7.62 м (10H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 46.31 (C¹), 54.02 (C³), 67.72 (C⁵), 75.08 (C⁴), 95.01 (C²), 127.49, 127.96, 128.08, 128.31, 128.45, 128.51, 128.76, 129.03, 129.38, 129.54, 133.12, 138.32 (Ph-), 169.04 (C=O)

N-бензил-N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-бензамид (6б). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.22 т (1H, C²H_а, ²J 7.3, ³J 7.6), 1.59 д.д (1H, C²H_б, ²J 6.8, ³J 10.8), 2.04-2.16 м (1H, C³H), 3.41 д.д (1H, C¹H_а, ²J 13.8, ³J 7.9), 3.98 д.д (1H, C¹H_б, ²J 13.8, ³J 7.8), 4.67 с (2H, CH₂), 7.10-7.47 м (10H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 25.34 (C²), 26.45 (C³), 51.19 (C⁴), 55.06 (C⁵), 60.14 (C⁶), 126.24, 127.91, 128.29, 128.36, 128.85, 129.11, 130.01, 130.52, 132.10, 132.75, 134.53, 137.04 (Ph-), 168.72 (C=O)

Литература

1. Фархутдинова А.Р., Мукатдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Составы ингибиторов коррозии для различных сред // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — №4. — С.272-276.
2. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Ингибиторы коррозии в нефтегазовой промышленности. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2013. — 74 с.

References

1. Farkhutdinova A.R., Mukatdisov N.I., Elpidinsky A.A., Grechukhina A.A. *Sostavy ingibitorov korrozii dlya razlichnykh sred* [The compositions of corrosion inhibitors for various environments]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013. no.4. pp.272-276.
2. Latypov O.R., Bugay D.E. *Ingibitor korrozii v neftegazovoy promyshlennosti* [Inhibitors of

3. Солоп Г.Р., Шавшукова С.Ю., Габитов А.И., Бугай Д.Е., Злотский С.С. Разработка органических ингибиторов коррозии оборудования нефтяных производств // Вестник Академии наук РБ.— 2015.— Т.20, №4(80).— С.74-82.
4. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Латыпова Ф. Н. Ингибиторы коррозии Т.3. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии.— М.: Интер, 2005.— 346 с.
5. Бугай Д.Е., Каштанова Л.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства синтетических жирных кислот // Баш. хим. ж.— 1998.— Т.5, №4.— С.58-60.
6. Яковенко Е.А., Байбуртли А.В., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З. О-ацилирование диоксановых спиртов хлорангидридами. // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.52-56.
7. Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Шавшукова С.Ю. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формалей этидиола // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №2.— С.25-29.
8. Валиев В.В., Раскильдина Г.З., С.С. Злотский Синтез третичных аминов, содержащих гемдихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // ЖПХ.— 2016.— Т.89, вып. 2.— С.53-57.
9. Черепашкин С.Е., Латыпов О.Р., Кравцов В.В. Методы исследования коррозии оборудования нефтегазового комплекса.— Уфа: ООО «Монография», 2016.— 104 с.
10. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.42-45.
11. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д. Е., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №1.— С.15-17.
- corrosion in the oil and gas industry]. Ufa, USPTU Publ., 2013, 74 p.
3. Solop G.R., Shavshukova S.Y., Gabitov A.I., Bugay D.E., Zlotsky S.S. *Razrabotka organicheskikh ingibitorov korrozii oborudovaniya neftnyanykh proizvodstv* [Development of organic corrosion inhibitors of oil production equipment]. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan]. 2015, vol.20, no.4 (80), pp.74-82.
4. Rakhmankulov D. L., Zentsov V. N., Gafarov N. A., Bugaj D. E., Gabitov A. I., Latypova F. N. *Osnovy tehnologii polucheniya i primeneniya ingibitorov korrozii* [The basic technology of production and application of corrosion inhibitors]. Moscow, Inter Publ., 2005. 346 p.
5. Bugay D. E., Kashtanova L. E., Laptev A. B., Golubev M. V *Razrabotka sostava ingibitora korrozii na osnove otkhodov proizvodstva sinteticheskikh zhirnykh kislot* [Development of corrosion inhibitor composition of the base of waste production of synthetic fatty acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 1998, vol.5, no.4, pp.58-60.
6. Yakovenko E.A., Bayburtli A.V., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z. *O-atsilirovaniye dioksanovykh spirtov khloridami kislot* [O-acylation of dioxane alcohols with acid chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol. 24, no. 2, pp. 52-56.
7. Dzhumaev Sh. Sh, Borisova Yu. G., Shavshukova S. Yu., Raskil'dina G.Z. *Sintez slozhnykh efirov na osnove atsetaley glitserina i formalей etriola* [Synthesis of esters based on glycerine acetals and trimethylolpropane formals]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2019, vol. 26, no 2. pp. 25-29.
8. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Zlotskii S.S. [Synthesis of tertiary amines containing gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.5, pp.753-757.
9. Cherepashkin S.E., Latypov O.R., Kravtsov V.V. *Metody issledovaniya korrozii oborudovaniya neftegazovogo kompleksa* [Methods for the study of corrosion of oil and gas complex equipment]. Ufa, LLC Monografiya Publ., 2016, 104 p.
10. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskil'dina G.Z. *Polyarizatsionnye issledovaniya ingibiruyushei effektivnosti nekotorykh vtorichnykh aminov* [Polarization researches of corrosion inhibition by some secondary amines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol.24, no.2, pp.42-45.
11. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskil'dina G.Z., Chanyshv R.R., Zlotsky S.S. *Tormozhenie elektrokhimicheskoy korrozii nekotorymi karbo- i geterotsiklicheskimy soedineniyami* [Inhibition of electrochemical corrosion by some carbo- and heterocyclic compounds]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol.24, no.1, pp. 15-17.