

Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.)¹, О. Х. Каримов (к.т.н., доц.)¹, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., инж.)¹,
А. А. Исламутдинова (к.т.н., доц.)¹, Л. Р. Латыпова (асп.)², Р. Н. Хуснутдинов (к.х.н., с.н.с.)²

ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИКОРРОЗИЙНЫЕ СВОЙСТВА 2-ЦИКЛОГЕКСИЛАНИЛИНА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Sterlitamak
453118, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; тел. (3473)242512, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347) 2356022

R. R. Daminev¹, O. Kh. Karimov¹, V. M. Sharafutdinov¹,
A. A. Islamutdinova¹, L. R. Latypova², R. N. Khusnutdinov²

OBTAINING AND ANTI-CORROSION PROPERTIES OF 2-CYCLOHEXYLANILINE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

2, Prospekt Oktyabrya Str., 453118, Sterlitamak, Russia; ph. (3473)242512, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

² Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347)2356022

Гидрированием 2-(2-циклогексенил)анилина на катализаторе Pd/C получен 2-циклогексиланилин. Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых реакция протекает в кинетическом режиме. Проведены сравнительные испытания гидрированного и негидрированного аминов в качестве ингибитора кислотной коррозии стали. Оба соединения показали примерно одинаковый результат, степень защиты от коррозии превышает 90%.

Ключевые слова: гидрирование; ингибиторы коррозии; 2-(2-циклогексенил)анилин; 2-циклогексиланилин.

2-cyclohexylaniline obtained by hydrogenation of 2-(2-cyclohexenyl)-aniline on the catalyst Pd/C. Optimal conditions for the process by which the reaction proceeds in the kinetic mode were found. Comparative tests of hydrogenated and non-hydrogenated amines as an inhibitor of acid corrosion of steel have been carried out. Both compounds showed approximately the same result, the degree of protection against corrosion exceeds 90%.

Key words: corrosion inhibitors; 2-(2-cyclohexenyl) aniline; 2-cyclohexyl aniline; hydrogenation.

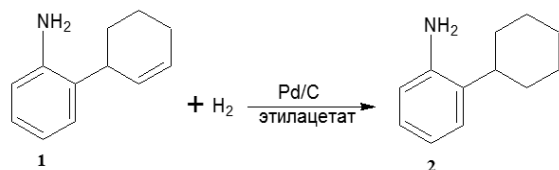
Ароматические амины с непредельными заместителями аллильного типа получают реакцией аминоперегруппировки по Кляйзену¹⁻⁴. Благодаря активным функциональным группам, имеющимся в подобных структурах, они являются перспективными реагентами для получения различных азотсодержащих соединений, в том числе имеющих прикладное значение⁵⁻⁶. Несмотря на обилие работ по превращениям орто-аллилариламинов, их гидрирование по двойной связи до сих пор почти не изучено. Это можно объяснить тем, что при гидрировании исчезает двойная связь, и вещество становится менее привлекательным для дальнейших превращений. Но, с другой стороны, при гид-

рировании образуется новое вещество и, возможно, оно будет обладать более интересными потребительскими свойствами по сравнению с исходными непредельными аминами. Представлялось интересным также проверить активность двойной связи в такого типа соединениях в реакции гидрирования.

В настоящей работе исследована реакция гидрирования 2-(2-циклогексенил)анилина **1** и проведено сравнительное изучение антикоррозионных свойств исходного и полученного аминов. В качестве катализатора был выбран Pd/C, так как предварительные опыты показали, что на менее активных катализаторах, например, никелевых, реакция идет очень медленно. В качестве растворителя использовали этилацетат, концентрация **1** составляла 50 г/л.

Дата поступления 27.08.19

Реакция протекает по следующей схеме:



Опыты проводили в термостатированном реакторе, соединенном с манометрической установкой, позволяющей следить за скоростью поглощения водорода (рис. 1). Реактор располагали на платформе с регулируемой скоростью вращения. Объем поглощенного водорода пересчитывали на нормальные условия.

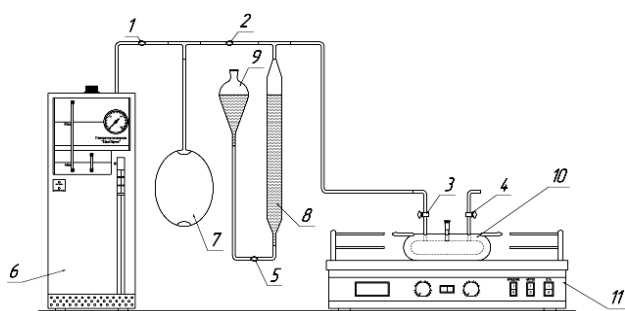


Рис. 1. Установка для гидрирования при нормальном давлении: 1–5 – краны; 6 – генератор водорода; 7 – буферная емкость; 8 – цилиндрический сосуд; 9 – напорный резервуар; 10 – реактор гидрирования; 11 – перемешивающее устройство.

В первой серии опытов мы установили зависимость скорости поглощения водорода от скорости перемешивания реакционной массы при комнатной температуре и атмосферном давлении (рис. 2).

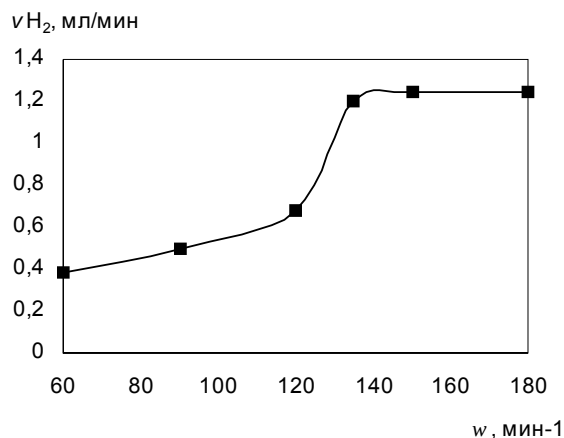


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения H₂ от скорости перемешивания

Как видно из рисунка, при низких оборотах перемешивающего устройства скорость реакции зависит от скорости перемешивания, т.е. реакция протекает в диффузионном режиме, а при $\omega > 135 \text{ мин}^{-1}$ процесс переходит в кинетический режим. Дальнейшие опыты проводили при $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$.

Следующая серия опытов посвящена подбору оптимального соотношения 1 : катализатор. Для этого при $T = 20^\circ\text{C}$ и $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$ провели опыты с разным количеством катализатора. Масса амина во всех опытах составила 1.00 г, 20 мл раствора. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 4 следует, что увеличение количества катализатора до определенного предела приводит к линейному росту скорости реакции, но в дальнейшем этот рост замедляется. Видимо, с увеличением дозы катализатора скорость поглощения водорода снова начинает ли-

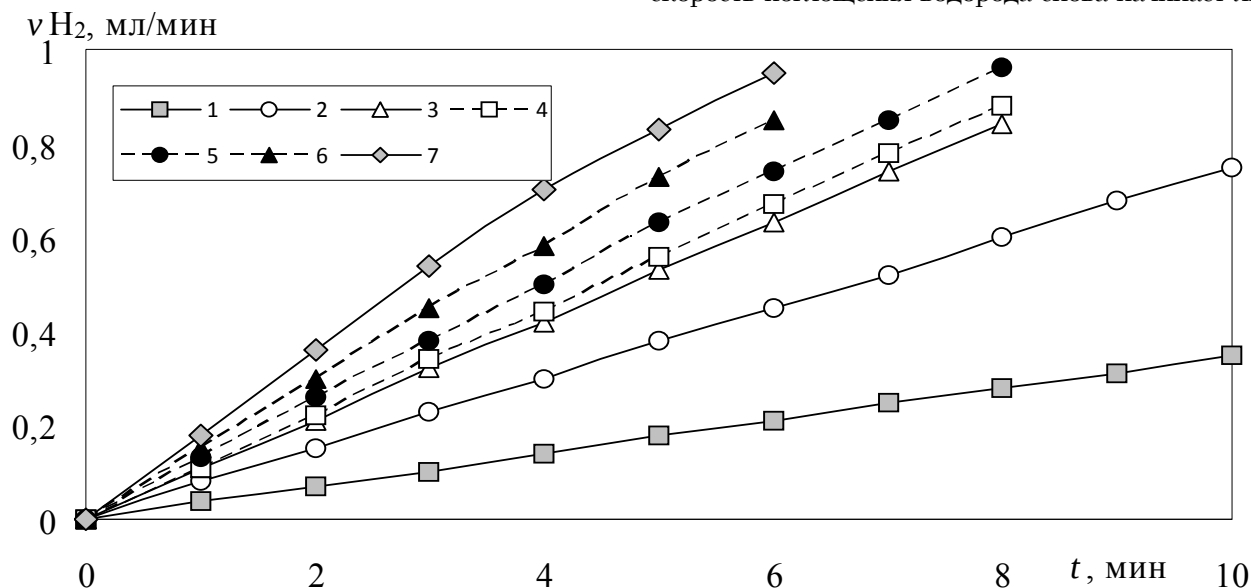


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения H₂ при разных соотношениях 1 : катализатор. $T = 20^\circ\text{C}$, $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$, $m(1) = 1.0 \text{ г}$. $m(\text{Pd/C})$: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.15; 4 – 0.20; 5 – 0.25; 6 – 0.30; 7 – 0.30 ($\omega = 180 \text{ мин}^{-1}$).

митироваться скоростью доставки его в зону реакции. Действительно, для соотношения **1** : катализатор, равного 1 : 0,3, кривая поглощения водорода при $\omega = 180 \text{ мин}^{-1}$ располагается заметно выше, чем при $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$ (рис. 3, кривые 6 и 7), что подтверждает наши предположения. Зависимость скорости гидрирования **1** от температуры изучали в интервале 0–50 °С (рис. 5).

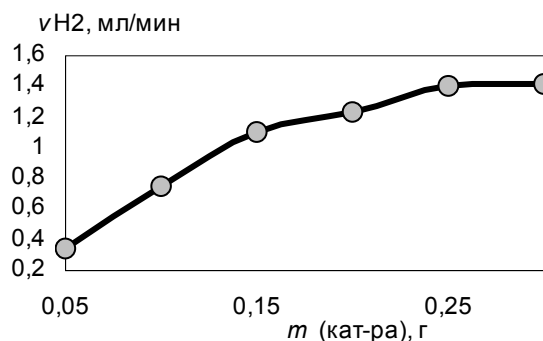


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения H_2 от количества катализатора, $m(1) = 1,0 \text{ г}$

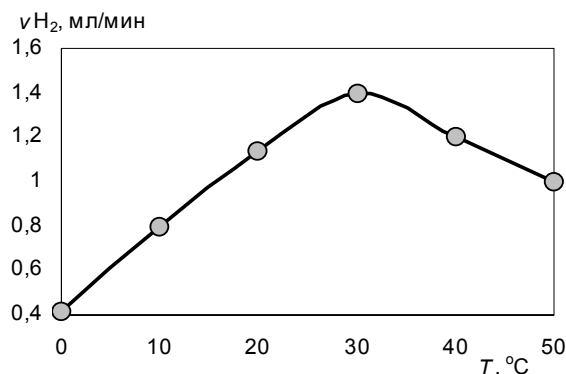


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования **1** от температуры

Сначала скорость реакции ожидаемо растет, но затем начинает падать. Это можно объяснить тем, что этилацетат — легколетучий растворитель, и при нагревании давление его паров в реакторе над жидкой фазой повышается, парциальное давление водорода падает и, соответственно, снижается скорость гидрирования.

Таким образом, оптимальными условиями для гидрирования амина **1** на Pd/C являются температура 20–30 °С и соотношение **1** : катализатор, равное 1 : 0,15 (мас.). В этих условиях нами осуществлено исчерпывающее гидрирование амина **1**, полная конверсия которого достигалась за 15 ч с практически количественным выходом **2**. Строение полученного амина **2** установлено спектральными методами.

Известно, что сами амины и некоторые их производные являются ингибиторами коррозии стали в растворах минеральных кислот⁸. В данной работе выполнены сравнительные испытания антикоррозионной активности негид-

рированного (**1**) и гидрированного (**2**) аминов в растворе HCl с массовой долей кислоты 24%. Оба вещества показали близкие результаты, степень защиты стали достигала 90% (табл. 1).

Таблица 1
Результаты лабораторных испытаний соединений **1**, **2** в качестве ингибитора коррозии стали марки Ст3

Соединение	Дозировка, % мас.	Степень защиты, %
1	0,2	80,5
1	0,3	85,0
1	0,5	90,6
1	1,0	94,3
2	0,2	78,4
2	0,3	83,1
2	0,5	87,3
2	1,0	91,5

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц, растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт ГМДС. Исходный амин **1** синтезировали по известной методике, физико-химические характеристики соответствуют литературным⁸. Водород получали на генераторе водорода «ЦветХром».

Методика гидрирования амина **1**. В реактор **10** (рис. 1) загружали расчетное количество предварительно тонко измельченного в ступке катализатора Pd/C и добавляли 20 мл раствора **1** в этилацетате с массовой концентрацией 50 г/л. Реактор слегка вращали вручную так, чтобы раствор смочил катализатор. Из генератора водорода **6** при открытом кране **1** и закрытом кране **2** заполняли буферную емкость **7** водородом. Закрывали кран **1** и, открыв краны **2–4**, при выключенном перемешивающем устройстве **11** и полностью заполненном жидкостью сосуде **8**, продували систему водородом. Затем закрывали последовательно краны **4** и **3** и при открытом кране **5** заполняли цилиндрический сосуд **8** водородом из буферной емкости **7** до нижней отметки, создавая незначительное избыточное давление водяного столба. Закрывали кран **2**, открывали кран **3** и включали перемешивающее устройство **11**, установив заданную скорость перемешивания. Одновременно с этим включали секундомер. За процессом гидрирования следили по объему поглощенного водорода, и вычисляли начальную скорость реакции.

Получение анилина 2. В коническую колбу, снабженную барботером и обратным холодильником, поместили 1,5 г мелкоизмельченного катализатора Pd/C, добавили 300 мл ра-

створа **1** в этилацетате с массовой концентрацией 50 г/л (масса чистого субстрата 15 г). При перемешивании на магнитной мешалке и комнатной температуре пропускали водород в течение 15 ч. После реакции катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 13.8 г (92%) продукта **2**, т.кип. 108–109 °С (1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 1.29–1.37 м (1H, H^{4a}), 1.43–1.51 м (4H, H^{2a} , H^{3a} , H^{5a} , H^{6a}), 1.81–1.85 м (1H, H^{4b}), 1.92–1.96 м (4H, H^{2b} , H^{3b} , H^{5b} , H^{6b}), 2.50–2.55 м (1H, H^1), 3.72 уш.с. (2H, NH_2), 6.72 д (1H, J 7.7, H^3), 6.83 т (1H, J 7.7, H^5), 7.06 т (1H, J 7.7, H^4), 7.17 д (1H, J 7.7, H^6). Спектр ЯМР ^{13}C : 26.42 ($\text{C}^{4'}$); 27.22 ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$); 32.88 ($\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$); 38.46 ($\text{C}^{1'}$); 115.97 (C^3); 119.14 (C^5); 126.02 (C^6); 126.48 (C^4); 132.05 (C^2); 143.26 (C^1).

Методика испытаний на антикоррозийную активность. Обезжиренные и высушенные до постоянной массы образцы размером

$20 \times 25 \times 0.5$ мм, изготовленные из стали марки Ст. 3 ГОСТ 380-2005, выдерживали в 24%-ном растворе HCl в течение 6 ч при температуре 22 °С. Параллельно проводились опыты с добавлением ингибитора. По истечении времени экспозиции образцы извлекали, промывали водой, удаляли продукты коррозии, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах. Скорость коррозии (ρ) определяли по формуле:

$$\rho = \Delta m / (s \cdot t),$$

где ρ — изменение массы образца, г;
 s — площадь поверхности образца, м^2 ;
 t — время испытания, ч.

Степень защиты (z) определяли по формуле:

$$z = (\rho_1 - \rho_2) \cdot 100\% / \rho_1,$$

где ρ_1 и ρ_2 — соответственно скорости коррозии в среде без ингибитора и в ингибированной среде, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Литература

1. Majumdar K.C., Brattacharyya T.J., Chattopadhyay B., Sinha B. Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement // *Synthesis*.— 2009.— №13.— Pp. 2117-2142.
2. Castro A. M. M. Claisen Rearrangement over the Past Nine Decades // *Chemical Reviews*.— 2004.— V.104, №6.— Pp.2939-3002.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. Amino-Claisen's rearrangement of N-allylarylamines: a versatile precursor to the palladium catalyzed hetroannulation to indoles // *J. Curr. Chem. Pharm. Sc.*— 2013.— V.13, №1.— Pp.80-89.
4. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
5. Гатауллин Р.Р. Получение гетероциклических соединений из N- и C-алкениланилинов // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.*— 2014.— В.1.— С.51-70.
6. Гатауллин Р.Р., Кажанова Т.В., Кудашев А.Р., Давыдова В.А., Исмагилова А.Ф., Зарудий Ф.С., Абдрахманов И.Б. Синтез и местноанестезирующая активность α -амино-2-(2-циклопентенил) ацетанилидов // *Хим.-фарм. журнал.*— 1999.— №4.— С.17-19.
7. Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Толстиков Г.А. Амино-Кляйзеневская перегруппировка как метод синтеза C-циклоалкениланилинов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1982.— №9.— С.2160-2162.
8. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислотных средах.— М.: Металлургия, 1986.— 175 с.

References

1. Majumdar K.C., Brattacharyya T.J., Chattopadhyay B., Sinha B. [Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement]. *Synthesis*, 2009, no.13, pp.2117-2142.
2. Castro A. M. M. [Claisen Rearrangement over the Past Nine Decades]. *Chemical Reviews*, 2004, vol.104, no.6, pp.2939-3002.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. [Amino-Claisen's rearrangement of N-allylarylamines: a versatile precursor to the palladium catalyzed hetroannulation to indoles]. *J. Curr. Chem. Pharm. Sc.*, 2013, vol.13, no.1, pp.80-89.
4. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Peregruppirovka Klyaizena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Kleisen rearrangement in a series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
5. Gataullin R.R. *Poluchenie geterotsiklicheskih soedinenii iz N- i C-alkenilanilinov* [Obtaining heterocyclic compounds from N- and C-alkenylanilines]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Ser. 4*, 2014, vol.1, pp.51-70.
6. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. *Sintez i mestnoanesteziruyushchaya aktivnost' α -amino-2-(2-tsiklopentenil) atsetanilidov* [Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl) acetanilides]. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, 1999, no.4, pp.17-19.
7. Abdrakhmanov I.B., Sharafutdinov V.M., Tolstikov G.A. *Amino-Kliaizenovskaya peregruppirovka kak metod sinteza S-tsikloalkenilanilinov* [Amino-Kleisen rearrangement as a method for the synthesis of C-cycloalkenylanilines]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* [Izvestiya AN SSSR Chemical series], 1982, no.9, pp.2160-2162.
8. Ivanov E. S. *Ingibitory korrozii metallov v kislotnykh sredakh* [Inhibitors of metal corrosion in acidic media]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 175 p.