

К. Р. Хуснитдинов (инж.)¹, И. А. Мустафин (к.х.н., доц.)^{2а}, С. Л. Хурсан (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹, Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., вед. инж.)¹, И. Б. Абдрахманов (д.х.н., акад. АН РБ, гл.н.с.)¹, А. Д. Бадикова (д.х.н., проф.)^{2б}, И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.)^{2б}

СИНТЕЗ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ N- И ОРТО-(2-ЦИКЛОПЕПТЕНИЛ)АНИЛИНОВ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория химической физики
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: husn_rn@anrb.ru; KhursanSL@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра технологии нефти и газа, ^б кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ksa.85@mail.ru

K. R. Khusnitdinov¹, I. A. Mustafin², S. L. Khursan¹, R. N. Khusnitdinov¹,
I. B. Abdrakhmanov¹, A. D. Badikova², I. N. Kulyashova²

SYNTHESIS AND ANTICORROSIVE PROPERTIES OF DERIVATIVES OF N- AND ORTHO-(2-CYCLOPEPTENYL)ANILINES

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

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ksa.85@mail.ru

Синтезированы на основе крупнотоннажных отходов и доступных продуктов нефтехимических производств производные циклопентениланилинопиридиновых хлоридов (ЦПАПХ), представляющих интерес в качестве потенциальных ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. Проанализирована корреляция между ингибирующими свойствами производных ЦПАПХ и их электронным строением с применением индексов реакционной способности: 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; μ – химический потенциал, эВ; $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$; π – жесткость по Пирсону, эВ; $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$; W – глобальный индекс электрофильности, эВ; $W = \mu^2/2\pi$. Установлено, что лучшая корреляционная зависимость наблюдается между эффективностью защиты от коррозии и энергией высших занятых молекулярных орбиталей (E_{homo}). С использованием найденного уравнения регрессии осуществлен прогноз, на основе которого предсказана структура производных дихлорпентениланилинопиридиновых хлоридов (ДЦПАПХ) с высокой ингибирующей активностью. Указанные соединения были синтезированы, эксперименты подтвердили их высокую антикоррозионную активность.

Дата поступления 29.08.22

Derivatives of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides, which are of interest as potential corrosion inhibitors for the protection of oilfield equipment and pipelines, have been synthesized on the basis of large-tonnage waste and available products of petrochemical industries. The correlation between the inhibitory properties of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides derivatives and their electronic structure was analyzed using such reactivity indices as q_N – charge on the nitrogen atom (Mulliken analysis), AE; Q_N – charge on the nitrogen atom (NBO analysis), AE; E_{homo} – energy of the upper occupied molecular orbital, eV; E_{lumo} – energy of the lower vacant molecular orbital, eV; μ – chemical potential, eV. $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$; π – Pearson stiffness, eV; $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$; W – the global electrophilicity index, eV; $W = \mu^2/2\pi$. It is established that the best correlation is observed between the efficiency of corrosion protection and the energy of higher occupied molecular orbitals (E_{homo}). Using the regression equation found, a forecast was made, on the basis of which the structure of derivatives of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides with high inhibitory activity was predicted. These compounds were synthesized, experiments confirmed their supposed high anticorrosive activity.

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

Key words: alkenylarylamino-oxyethylammonium chlorides; anticorrosion activity prediction; correlation; correlation coefficients; quantum chemical parameters; reactivity indexes; regression equation.

Известно, что производные циклопентениланилиноацетопиридиний хлоридов (ЦПАПХ) обладают высокой антикоррозионной активностью в кислых средах ^{1, 2}. Однако в литературе отсутствуют результаты исследований ингибирующей активности в этом ряду с использованием их электронного строения.

В связи с этим целью наших исследований явилось изучение ингибирующей активности производных ЦПАПХ с использованием их электронного строения с целью прогноза и синтеза новых соединений с высокой ингибирующей активностью.

Экспериментальная часть

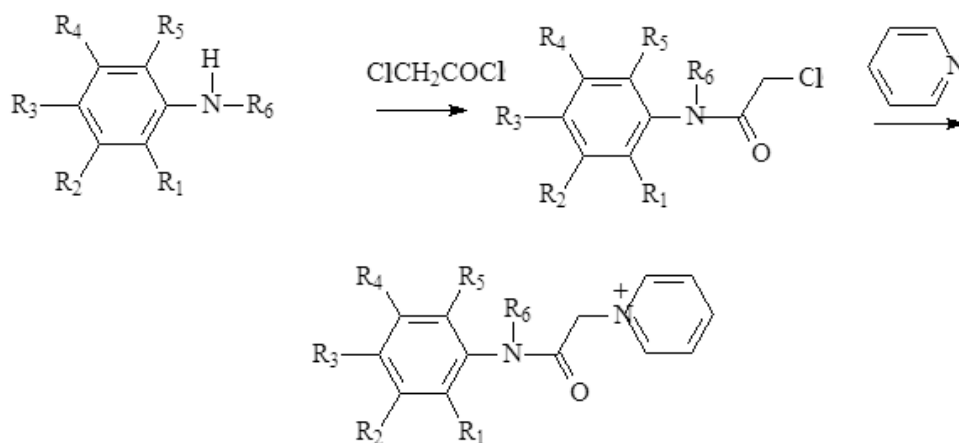
В качестве испытуемых производных ЦПАПХ соединений **1-8** использовали продукты взаимодействия N- и орто-циклопентениланилинов с хлорацетилхлоридом в присутствии пиридина (рис. 1) ^{3, 4}.

Степень защиты от коррозии Z, % определяли в соответствии с РД 39-3-455-80 «Методы защиты от коррозии при кислотных обработках скважин и нефтепромыслового оборудования» ⁹.

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; μ – химический потенциал, эВ; $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$; π – 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) в приближении B3LYP/6-31G (d, p) + IEFPCM (вода) ⁶ 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 ЦПАПХ (соединения **1-8**), а также определенные и вычисленные степени защиты от коррозии $Z_{экс}$ и $Z_{расч}$ для этих соединений.



1-8

- 1 – $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 2 – $R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_7$
- 3 – $R_3 = CH_3$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 4 – $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 5 – $R_1 = C_5H_{10}$, $R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
- 6 – $R_1 = C_5H_{10}$, $R_3 = R_5 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_6 = H$
- 7 – $R_1 = R_6 = C_5H_{10}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$
- 8 – $R_1 = R_6 = C_5H_{10}$, $R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$

Рис. 1. Взаимодействие N- и орто-циклопентениланилинов с хлорацетилхлоридом

Таблица 1
Квантово-химические параметры ЦПАПХ соединений 1-8 и степени их защиты

№	q_N	Q_N	E_{homo}	E_{lumo}	$Z_{эсп.}, \%$	$Z_{расч.}$
1	-0.398	-0.480	-0.2498	-0.0855	93.0	92.97
2	-0.408	-0.480	-0.2490	-0.0854	93.2	93.30
3	-0.402	-0.478	-0.2490	-0.0850	93.4	93.30
4	-0.400	-0.479	-0.2473	-0.0853	94.1	94.09
5	-0.409	-0.479	-0.2449	-0.0852	95.4	95.16
6	-0.408	-0.480	-0.2430	-0.0853	95.6	96.01
7	-0.425	-0.621	-0.24350	-0.0856	95.7	95.79
8	-0.431	-0.626	-0.2430	-0.0858	95.9	96.01

Таблица 2
Химические потенциалы и индексы электрофильности ЦПАПХ соединений 1-8

№	μ	$Z_{эсп.}, \%$	$Z_{расч.}$	π	$Z, \%, \pi, расч.$	W
1	0.1677	93.00	92.89	0.0822	93.10	0.1711
2	0.1672	93.30	93.34	0.0818	93.42	0.1709
3	0.1670	93.40	93.52	0.0820	93.26	0.1701
4	0.1663	94.10	94.14	0.0810	94.06	0.1707
5	0.1651	95.40	95.20	0.1651	94.94	0.1706
6	0.1646	95.50	95.67	0.0789	95.75	0.1709
7	0.1646	95.70	95.67	0.0790	95.67	0.1715
8	0.1644	95.90	95.85	0.0786	95.99	0.1719

В табл. 3 приведены коэффициенты корреляции и уравнения регрессии квантово-химических параметров для ЦПАПХ соединений 1-8 и 9-12.

Как видно из табл. 3, максимальная корреляционная зависимость в этом ряду соединений наблюдается для энергии верхней занятой молекулярной орбитали (E_{homo}), химического потенциала (μ) и жесткости по Пирсону (π).

Для E_{homo} при выборке 9-12 коэффициент корреляции составляет 0.986, уравнение регрессии $Z = 204.78 + 447.60E_{homo}$, а для химического потенциала μ при коэффициенте корреляции 0.98 уравнение регрессии составляет $Z = 250.83 +$

942.33μ и для жесткости по Пирсону (π) при коэффициенте корреляции 0.9805 уравнение регрессии составляет $Z = 162.53 + 844.73\pi$, а для глобального индекса электрофильности (W) при выборке 1-8 коэффициент корреляции составляет 0.92, т.е. отсутствует корреляция.

С использованием уравнений регрессии для E_{homo} прогнозированы структуры производных ДЦПАПХ соединений 9-12 с дициклопентенильными радикалами, обладающие наивысшей ингибирующей активностью.

Методики синтеза прогнозируемых ДЦПАПХ соединений 9-12 (рис. 2), а также их спектральные характеристики приведены в 6.

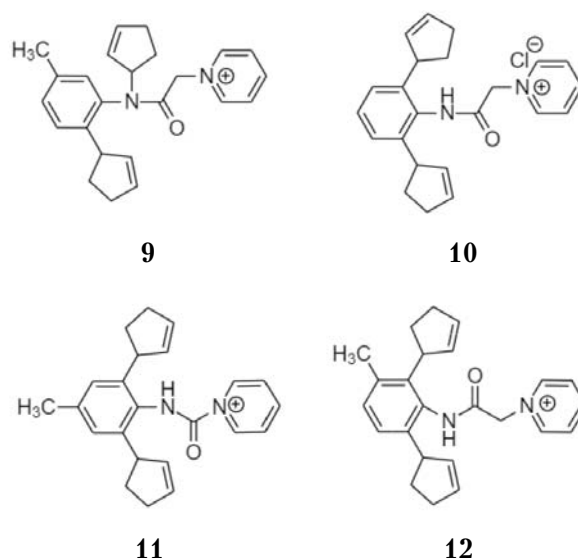


Рис. 2. Структуры спрогнозированных ДЦПАПХ (9-12)

В табл. 4, 5 приведены квантово-химические параметры прогнозируемых соединений, электронные свойства и степени защиты от коррозии под действием выбранных по результатам прогноза соединений.

Таблица 3
Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии для соединений 1-8 и 9-12

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии
q_N	1-8	0.586	нет корреляции
Q_N	1-8	0.410	нет корреляции
E_{homo}	1-8	0.990	$Z = 493.4 + 67.54E_{homo1}$
E_{lumo}	1-8	0.310	нет корреляции
μ	1-8	0.970	$Z = 243.76 + 899.67\mu$
π	1-8	0.975	$Z = 158.98 + 801.45\pi$
W </			

Таблица 4
Квантово-химические параметры ДЦПАХ соединений 9-12, синтезированных в результате прогноза, и степени их защиты

№	q_N	Q_N	$E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$	$E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$	Z, % $E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$	Z, расч.
9	-0.411	-0.411	-0.2428	-0.0853	96.2	96.16
10	-0.409	-0.481	-0.2424	-0.0854	96.5	96.34
11	-0.434	-0.434	-0.2401	-0.0859	97.5	97.37
12	-0.434	-0.434	-0.2382	-0.0860	98.1	98.20

Полный набор соединений с удовлетворительной степенью точности может быть описан корреляционным уравнением для для $E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$:

$$Z = 204.78 + 447.60E_{\text{нот}}^{\text{нот}}.$$

С использованием приведенного корреляционного уравнения вычислены расчетные значения коррозионной активности прогнозируемых соединений.

Как видно из табл. 1 и 4, экспериментальные и расчетные значения степени защиты для синте-

зированных соединений совпадают в пределах точности эксперимента и стандартных ошибок расчетов.

Таблица 5
Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии с участием синтезированных по результатам прогноза ДЦПАХ соединений 9-12

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии
$E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$	9-12	0.986	$Z = 204.78 + 447.60E_{\text{нот}}^{\text{нот}}$
μ	9-12	0.980	$Z = 250.83 + 942\mu$
π	9-12	0.980	$Z = 162.53 + 844.73\pi$
W	9-12	0.550	нет корреляции

По результатам проведенных коррозионных исследований синтезированные в результате прогноза ДЦПАХ соединения **9-12** проявили высокую антикоррозионную активность и рекомендованы к промысловым испытаниям.

Литература

- Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
- Саакиян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 206 с.
- Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. – Уфа: Гилем, 2014. – 168 с.
- Абдрахманов И. Б., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения орто-алкенилариламинов. – М.: Наука, 2020. – 255 с.
- РД 39-3-455-80 «Методы защиты от коррозии при кислотных обработках скважин и нефтепромыслового оборудования». – Уфа: ВНИИСПТНефть, 1980.
- 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.

References

- Reshetnikov S. M. *Inhibitory kislotnoy korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 144 p.
- Saakiyan L. S., Efremov A. P. *Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii* [Protection of oil field equipment from corrosion]. Moscow, Nedra Publ., 1982, 206 p.
- Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Peregripirovka Klyayzena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Claisen rearrangement in the series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
- Abdrakhmanov I. B., Gimadiev A. R., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Amino-peregripirovka Klyayzena i prevrashcheniya orto-alkenilarilaminov* [Amino-rearrangement of Kleisen and transformations of ortho-alkenylarylamines]. Moscow, Nauka Publ., 2020, 255 p.
- RD 39-3-455-80 *Metody zashchity ot korrozii pri kislotnykh obrabotkakh skvazhin i neftepromyslovogo oborudovaniya* [Methods of corrosion protection during acid treatments of wells and oilfield equipment]. Ufa, VNIISPTNEFT Publ., 1980.
- 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, vol.98, no.45, pp.11623-11627.