

ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОПАРГИЛАМИНЫ — ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

© М. И. Шатирова¹, Я. Г. Авдеев^{2,*}, У. Ш. Джафарова³

¹ Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
AZ5004, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, ул. С. Вургун, д. 124

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, к. 4

³ Институт химии присадок им. А. М. Кулиева НАН Азербайджана,
AZ1029, Азербайджанская Республика, г. Баку, Нариманов, Зия Буниятова, квартал 2062

* E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г.

После доработки 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 23 августа 2021 г.

На основе пропаргиламина синтезированы вторичные и третичные амины ацетиленового ряда различного строения (14 соединений). Установлена возможность существенного торможения этими веществами коррозии низкоуглеродистой стали в горячих растворах соляной кислоты. Защитный эффект ацетиленовых аминов усиливается с увеличением их содержания в агрессивной среде и при повышении ее температуры. Максимальный эффект защиты обеспечивают третичные амины, содержащие в качестве заместителя 2,3-эпоксипропил или 2,3-эпитиопропил. Наличие в структуре этих ацетиленовых соединений химически активных эпокси- и эпитиогрупп способствует стимулированию процесса их полимеризации на поверхности стали посредством раскрытия тройных связей $C\equiv C$, приводящего к быстрому формированию на ней защитной пленки полимера.

Ключевые слова: коррозия; ингибиторы коррозии; низкоуглеродистая сталь; пропаргиламин

DOI: 10.31857/S0044461821080107

Солянокислотная обработка является эффективным методом воздействия на призабойную зону нефтеносных и газоносных пластов с целью прироста добычи углеводородного сырья [1–3]. Проведение этой технологической операции часто невозможно без использования ингибиторов кислотной коррозии, сводящих к минимуму агрессивное действие соляной кислоты на стальные части подземного оборудования скважин и применяемой для этого спецтехники [4]. Наиболее важные группы ингибиторов

коррозии, рекомендуемые для защиты стальных конструкций при проведении такой технологической операции, обсуждаются в работе [4]. Они в своей основе представлены соединениями класса аминов, четвертичных аммониевых солей, азометинов, N- и S-содержащих гетероциклов, меркаптанов и тиолов. Подавляющее большинство этих соединений не в полной мере соответствуют жестким требованиям современного производства, поскольку верхний предел температурного диапазона их эксплуатации ограни-

чивается 60°C [4], при более высоких температурах они становятся неэффективны в защите металла [5]. Это не позволяет использовать их для защиты стальных конструкций при солянокислотной обработке нефтяных и газовых месторождений с повышенной температурой в забое, когда растворы кислоты могут нагреваться до температуры существенно выше 100°C [1–3]. Этому недостатка во многом лишены ингибиторы кислотной коррозии, относящиеся к группам ацетиленовых соединений [5, 6]. В основе их действия лежит уникальная способность формировать на поверхности корродирующего металла слой органического полимера, который эффективно обеспечивает защиту металла в горячих кислотах. Подавляющее большинство ингибиторов кислотной коррозии в тех же условиях десорбируются с поверхности корродирующего металла, что делает невозможным обеспечить его необходимую защиту. Несмотря на большое число работ [7–11], посвященных изучению ингибирующего действия производных ацетилена, сведений об исследовании аминов ацетиленового ряда в литературе за последние пять лет нами не встречено.

Цель работы — синтез и изучение свойств вторичных и третичных аминов пропаргилового ряда с различными заместителями.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений. ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре ALPHA FTIR (фирма Bruker) на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker FT-300 (300.13 МГц). Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана ($\delta = 0.00$ м. д.), в качестве растворителя использован CDCl₃.

В работе использовали пропаргиламин (Sigma-Aldrich, кат. № ALP5090-0, 98%), аллилхлорид [Biochem (Франция), кат. № 401310500, 99%], пропаргилхлорид (ООО «Кемикал Лайн», 99%), эпихлоргидрин (Acros Organics, кат. № 11778-0010, 99%), триэтиламин (ООО «Компонент-Реактив», х.ч.), эфират трифторида бора (Alfa Aesar, кат. № 41796, 46.5%), циклопентадиен (Sigma-Aldrich, кат. № 45433-8, 96%), акролеин (Fluka, кат. № 01680, 97%), гидрохинон (ООО «ВитаРеактив», ч.), нитрил акриловой кислоты (Sigma-Aldrich, кат. № 32013-7, 99+%), тиомочевину (ООО «АО Реахим», х.ч.), мочевины (ООО «АО Реахим», х.ч.), альдоль- α -нафтиламина (ООО «АО Реахим», ч.), гидроксид натрия (АО «ЭККОС-1»,

х.ч.), гидроксид калия (АО «ЭККОС-1», х.ч.), гептагидрат сульфата магния (АО «ЛенРеактив», х.ч.), карбонат калия (ООО «АО Реахим», х.ч.), соляную кислоту (АО «ЭККОС-1», х.ч.). В качестве растворителей были использованы ацетонитрил (ООО ТД «Химмед», кат. № КА-ВО501109, х.ч.), ацетон (АО «ЭККОС-1», х.ч.), метиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), этиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), диэтиловый эфир (Acros Organics, кат. № 176830010, 99+%), изопропиловый спирт (ООО ТД «Химмед», кат. №: 211138, х.ч.), толуол (АО «ЭККОС-1», х.ч.), бензол (Alfa Aesar, кат. № L 14012, 99%), очищенные перегонкой.

N-Аллилпропаргиламин (I). В реакционную колбу помещали 8 г (0.2 моль) гидроксида натрия, 8 мл воды, 11.0 г (0.2 моль) пропаргиламина и при энергичном перемешивании прикапывали 3.8 г (0.05 моль) аллилхлорида в течение 20 мин. Через 2 ч органический слой отделили, перегонкой получили соединение (I) с $T_{\text{кип}} = 125\text{--}126^\circ\text{C}$ (740 мм рт. ст.), $n_D^{20} 1.4485$, $d_4^{20} 0.8350$, выход 79%.

Аналогичным способом получены N,N-дипропаргиламин (II) и N-пропаргил(2,3-эпоксипропил)амин(III).

N,N-Дипропаргиламин (II), $T_{\text{кип}} = 175\text{--}176^\circ\text{C}$, 1.4710, 0.8960, выход 76%.

N-Пропаргил(2,3-эпоксипропил)амин (III), $T_{\text{кип}} = 74\text{--}75(10)^\circ\text{C}$, 1.4651, 0.9232, выход 70%.

N-Аллил-N,N-дипропаргиламин (IV). В колбу с обратным холодильником помещали 7.6 г (0.1 моль) аллилхлорида, при перемешивании приливали 3.7 г (0.04 моль) соединения (II) в течение 20 мин при температуре 30°C. Смесь охлаждали до 5–7°C и обрабатывали 9.6 г КОН в 8 мл воды. Органический слой экстрагировали эфиром и сушили над безводным MgSO₄. Затем отогнали эфир, добавили ингибитор «эджрайт» (альдоль- α -нафтиламина) и разогнали в вакууме. Получили соединение (IV) с $T_{\text{кип}} = 92\text{--}93^\circ\text{C}$ (15 мм рт. ст.), 1.4798, 0.900, выход 78%.

N-Аллил-N-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (V). а) К 3.8 г (0.04 моль) соединения (I) с 1–2 каплями воды по каплями подавали 3.7 г (0.04 моль) эпихлоргидрина. После 1–2 ч перемешивания прибавляли 20 мл этилового спирта и по каплям подавали спиртовой раствор КОН в количестве 2.1 г. После фильтрования и отгонки спирта выделили соединение (V) с $T_{\text{кип}} = 92\text{--}94^\circ\text{C}$ (9 мм рт. ст.), 1.4718, 0.9513, выход 43%.

б) К раствору 5.2 г (0.055 моль) соединения (I) в 30 мл изопропилового спирта в атмосфере азота по каплям добавляли 5.1 г (0.055 моль) эпихлоргидрина и помещали на ледяную баню (0°C). Затем эту смесь перемешивали при комнатной темпера-

туре в течение 24 ч и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали при помощи колоночной хроматографии. Использовали стеклянную колонку (длина — 300 мм, диаметр — 10 мм), наполнитель — силикагель КСКГ для хроматографии (фракция 0.125–0.2 мм), SORBIS GROUP, элюент — бензол:диэтиловый эфир = 3:1. Получили 6.8 г (88%) соединения (V).

N-(3-Азетидинолил)пропаргиламин (VI). К 5.6 г (0.05 моль) раствора *N*-пропаргил(2,3-эпоксипропил)-амина (III) в 10 мл сухого ацетонитрила при 0°C медленно добавляли 15.3 г (0.15 моль) триэтиламина на протяжении 10–20 мин. Реакционную массу перемешивали при 0–5°C еще 30 мин, далее нагревали массу при кипячении 1–2 ч. После охлаждения растворитель удаляли в вакууме и выделяли соединение (VI) с $T_{пл} = 47–48^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3335 (O—H), 1180 (C—N), 2176, 3295 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.38 д (4H, NCH_2 , $^3J = 10.2$ Гц), 2.45 т (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.2$ Гц), 3.40 д (2H, NCH_2 , $^4J = 2.2$ Гц), 3.64 м (1H, CHO), 3.80 с (1H, OH).

Найдено (%): C 64.71, H 8.25, N 12.50.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$. Вычислено (%): C 64.86, H 8.11, N 12.61.

N-Аллил-*N*-(метилен-1,3-диоксоланил)пропаргиламин (VII). К смеси 8.1 г ацетона, содержащего 0.1 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 1.4 г (0.01 моль) эпоксида (V). При этом наблюдалось небольшое повышение температуры. После суточного стояния реакционную смесь тщательно обрабатывали насыщенным водным раствором K_2CO_3 , отделяли органический слой, сушили над MgSO_4 и разгонкой в вакууме выделяли 9 г (64%) соединения (VII) с $T_{кип} = 116–117^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), 1.4767, 0.990. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1640, 3035, 3080 ($-\text{HC}=\text{CH}_2$), 950 (диоксолан. цикл), 2130, 3275 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 с (3H, CH_3), 1.42 с (3H, CH_3), 2.47 т (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 2.89 д.д (2H, CH_2O), 3.10–3.20 м (2H, NCH_2), 3.26 д (2H, NCH_2 , $^4J = 2.4$ Гц), 3.35–3.46 м (2H, NCH_2), 4.10–4.30 м (1H, OCH), 4.80–5.50 м (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.60–6.20 м (1H, $=\text{CH}$).

Найдено (%): C 70.10, H 9.15, N 6.58.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено (%): C 68.90, H 9.09, N 6.70.

N-Аллил-*N*-(2,3-эпитиопропил)пропаргиламин (VIII). В колбу емкостью 250 мл загружали 3.3 г (0.024 моль) соединения (V), 6.5 г (0.086 моль) тиомочевин и 50 мл абсолютного метилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при температуре 60–65°C в течение 24 ч, затем обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили над MgSO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме

и выделяли 4.7 г (71 %) соединения (VIII) с $T_{кип} = 77–78^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.), 1.5990, 0.9812. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2170, 3300 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1645, 3085 ($-\text{HC}=\text{CH}_2$), 700 (C—S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16–2.50 м (2H, CH_2S), 2.49 т (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 2.78–3.10 м (1H, CHS), 3.27 д (2H, $^4J = 2.4$ Гц, NCH_2), 3.31–3.48 м (2H, NCH_2), 5.00–5.30 м (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.45–5.90 м (1H, $=\text{CH}$).

Найдено (%): C 64.51, H 7.65, N 8.47, S 19.02.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$. Вычислено (%): C 64.67, H 7.78, N 8.38, S 19.16.

N-Метиленноборненил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (IX). Смесь 3.8 г (0.025 моль) соединения (V) и 1.6 г (0.025 моль) циклопентадиена нагревали в присутствии 0.05 г гидрохинона в запаянной ампуле в течение 8–10 ч при 175–180°C. По окончании реакции реакционную массу подвергали вакуумной разгонке. При этом отгонялись непрореагировавшие исходные компоненты, а целевой продукт подвергали повторной разгонке и отделяли аддукт (IX) с $T_{кип} = 121–122^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.), 1.5147, 1.0296, выход 73%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2175, 3295 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1658 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3045, 1255, 940 (эпокси цикл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.53–0.74 м (1H, $\text{CH}_6^{\text{эндо}}$), 1.17–1.52 м (2H, $\text{CH}_2^{\text{7син}}$, анти в мостике), 1.68–1.95 м (1H, $\text{CH}_6^{\text{экзо}}$), 2.15–2.30 м (1H, CH^5 в цикле), 2.43 т (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 2.48–2.96 м (8H, $\text{CH}^{1,4}$ в голове мостика, CH_2O и OCH_2 в цикле), 3.37 д (2H, NCH_2 , $^4J = 2.4$ Гц), 3.43–3.75 м (4H, 2NCH_2).

Найдено (%): C 77.30, H 8.65, N 6.60.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$. Вычислено (%): C 77.42, H 8.76, N 6.45.

N-Метилендигидропиранил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (X). Смесь 7.5 г (0.05 моль) соединения (V), 2.8 г (0.05 моль) акролеина, 10 мл толуола в присутствии 0.05 г гидрохинона нагревали в запаянной ампуле при 175–180°C в течение 8 ч. После обработки и двукратной разгонки выделяли соединение (X) с $T_{кип} = 125–126^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), 1.4834, 1.0668, выход 66%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2180, 3285 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1660 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3060, 1258, 910 (эпокси цикл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.43 т (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.2$ Гц), 2.50–2.80 м (6H, CH_2CH_2 и CH_2O в цикле), 2.90–3.15 м (2H, 2CHO), 3.26–3.65 м (6H, 3NCH_2), 5.90–6.10 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

Найдено (%): C 69.61, H 8.15, N 15.33.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено (%): C 69.57, H 8.21, N 15.46.

N-(2,3-Эпоксипропил)-*N,N*-дипропаргиламин (XI). Аналогично методу получения (IV) из 4.6 г соединения (II) и 4.6 г эпихлоргидрина получено вещество (XI) с $T_{кип} = 111–112^\circ\text{C}$ (4 мм рт. ст.), 1.4935, 1.0289. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2185, 3280 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 3065, 1260,

916 (эпокси цикл), 1190 (C—N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.30 т (2H, $2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 2.40–2.61 (2H, CH_2O), 2.85–3.04 м (1H, CHO), 3.10–3.28 м (4H, 2NCH_2), 3.34 д (2H, NCH_2).

Найдено (%): C 72.30, H 7.25, N 9.52.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено (%): C 72.48, H 7.38, N 9.40.

N,N-Дипропаргил-2-оксазолидон (XII). К раствору 6 г (0.1 моль) мочевины в 20 мл спирта добавляли 15 г (0.1 моль) соединения (XI). Смесь нагревали 22 ч при 85–90°C, затем перегонкой удаляли спирт, остаток перегоняли в вакууме и обрабатывали эфиром. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали. Выход 56%, $T_{\text{пл}} = 75\text{--}76^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3410 (N—H), 1750 (C=O), 932 (C—O—C), 1190 (C—N). 3280, 2175 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.39 т (2H, $2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.5$ Гц), 2.75–3.00 м (3H, CHO , CH_2N), 3.10–3.26 м (4H, 2NCH_2), 3.34 д (2H, NCH_2 , $^4J = 2.5$ Гц), 6.92 с (1H, NH).

Найдено (%): C 62.41, H 6.13, N 14.69.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): C 62.50, H 6.25, N 14.58.

N-(Цианоэтил)-*N,N*-дипропаргиламин (XIII). К 4.4 г (0.085 моль) соединения (II) при перемешивании добавляли 6.7 г (0.1 моль) свежеперегнанного нитрила акриловой кислоты. При этом наблюдалось повышение температуры реакционной смеси. После приливания расчетного количества нитрила содержимое колбы нагревали 6 ч при температуре 80–90°C, затем подвергали фракционированию. Полученный продукт имел $T_{\text{кип}} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), 1.4681, 1.1299. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2250 (C \equiv N), 2160, 3300 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.34 т (2H, $2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 2.40 т (CH_2CN , $^3J = 12.2$ Гц), 3.25–3.40 м (4H, 2NCH_2), 3.53 т (2H, NCH_2 , $^3J = 12.2$ Гц).

Найдено (%): C 73.81, H 6.78, N 19.05.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$. Вычислено (%): C 73.97, H 6.85, N 19.18.

N,N-Дипропаргиламинопропионовая кислота (XIV). В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 8.3 г (0.05 моль) свежеперегнанного соединения (XIII). Затем к содержимому колбы при интенсивном перемешивании порциями приливали 6.0 мл концентрированной соляной кислоты. При этом наблюдалось разогревание реакционной смеси и образование соли. На следующий день реакционную массу перемешивали при температуре 50–60°C в течение 6–8 ч, затем обработали водой и добавили 25 мл серного эфира. Отделили водный слой от органического, и последний сушили над прокаленным сульфатом магния. После отгонки растворителя из

остатка вакуумной перегонкой выделено вещества (XIV) с $T_{\text{кип}} = 139\text{--}140^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), 1.4879, 1.2885, 87%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2175, 3290 ($\equiv\text{CH}$), 1760 (C=O), 3510, 2815 (O—H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.39 т (2H, $2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 3.30 д (4H, 2NCH_2 , $^4J = 2.4$ Гц), 3.41 т (2H, NCH_2 , $^3J = 11.8$ Гц), 3.50 т (2H, NCH_2 , $^3J = 11.8$ Гц), 10.14 с (1H, COOH).

Найдено (%): C 65.30, H 6.51, N 8.54.

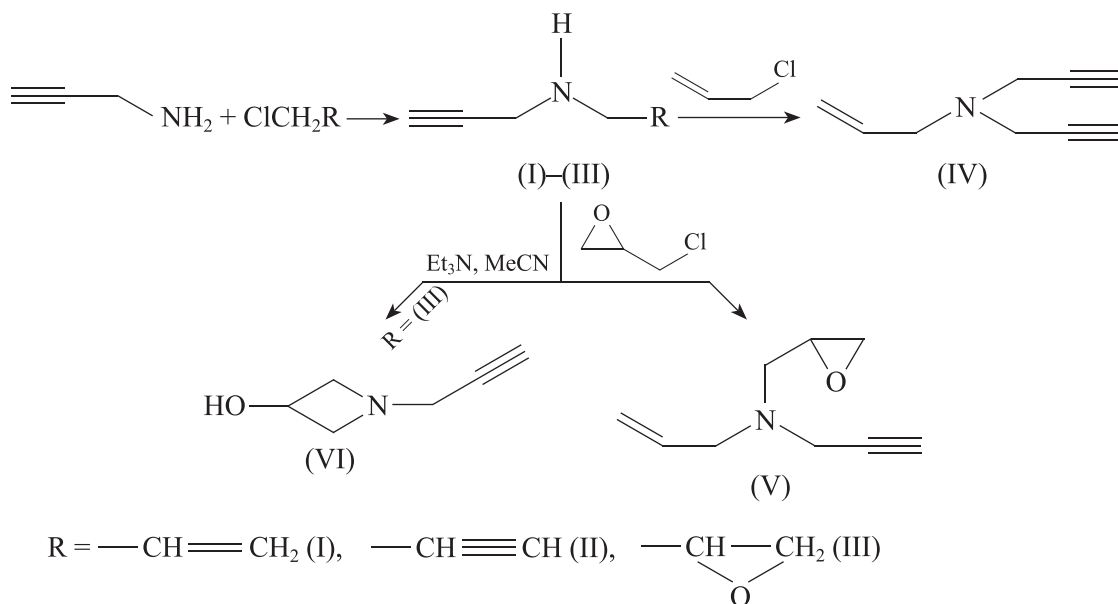
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено (%): C 65.45, H 6.67, N 8.48.

Коррозионные исследования. Скорость коррозии стали 08кп (состав, мас%: 0.05–0.11 C, до 0.03 Si, 0.25–0.5 Mn, до 0.25 Ni, до 0.04 S, до 0.035 P, до 0.1 Cr, до 0.25 Cu, до 0.08 As, остальное Fe) в 5 М HCl при температуре $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов размером 30 × 20 × 1.0 мм. Перед опытом образцы зачищали шлифовальной машиной, обезжиривали ацетоном и оставляли в эксикаторе на 24 ч. Содержание исследованных ингибиторов в растворе составляет 0.25–1.0 г·л $^{-1}$.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{\text{ин}}$, где k_0 и $k_{\text{ин}}$ — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При обсуждении причин различия в защитном действии синтезированных соединений разной структуры использовалась величина гидрофобности молекул, характеризующая логарифмом коэффициента (D) их распределения в системе октанол/вода при pH 0, который рассчитывали с помощью программы ACD/ChemSketch.

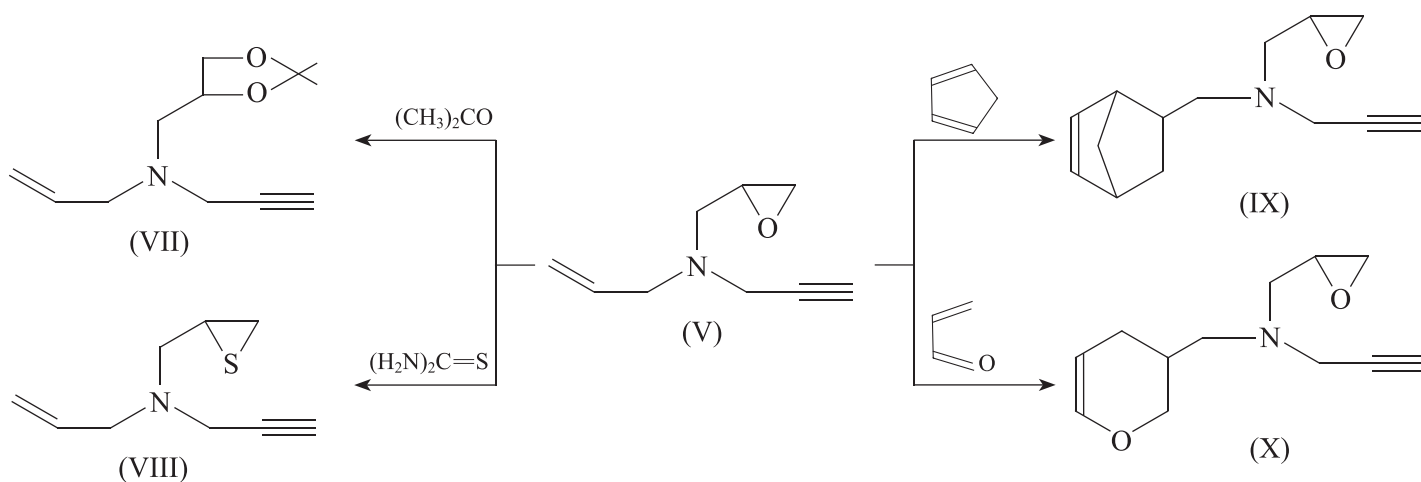
Обсуждение результатов

Показано, что пропаргиламин вступает в реакции присоединения с аллил-, пропаргилхлоридами и эпихлоргидрином, образуя соответствующие функциональнозамещенные пропаргиламины (I)–(III) с выходом 70–80%. Синтезированный *N,N*-дипропаргилаллиламин (II) реагирует также с аллилхлоридом, а *N*-аллилпропаргиламин (I) — с эпихлоргидрином благодаря активной N—H-связи с образованием в одной стадии соответственно *N*-аллил-*N,N*-дипропаргилаллиламина (IV) и *N*-аллил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламина (V). Показано, что синтезированный *N*-пропаргил(2,3-эпоксипропил)амин (III) вступает в реакцию с триэтиламинном в среде сухого ацетонитрила хемоселективно, образуя *N*-(3-азетидинолил)пропаргиламин (VI) с выходом 64.5% по схеме



Строение синтезированных непредельных аминов (I)–(VI) подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений (I)–(III) не обнаружены две резонансные узкие полосы в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, свойственные NH_2 , но при этом обнаружена одна полоса в области $3450\text{--}3300$, характерная для NH -группы, что доказывает протекание реакции по N—H -связи. В ИК-спектрах соединений (I), (II) идентифицированы полосы поглощения в области $3445\text{--}3320$, $3335\text{--}3267$, $2115\text{--}2190$ и $1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$, характерные соответственно для вторичной N—H -, $\text{C}\equiv\text{CH}$ - и $\text{HC}=\text{CH}_2$ -связей. В ПМР-спектрах соединений (I)–(III) зафиксированы сигналы со следующими химическими сдвигами протонов (δ , м. д.): 1.73 с (NH), 3.28 т (2H , NCH_2), $4.84\text{--}5.17$ ($\text{CH}_2=\text{CH}$), $5.64\text{--}6.00\text{ м}$ ($-\text{CH}=\text{}$), 2.25 т (1H , $\text{C}\equiv\text{CH}$).

Реакция непредельного эпоксиамина (V) с нуклеофильными реагентами позволяет синтезировать различные функциональные производные непредельных аминов. При этом взаимодействие соединения (V) с ацетоном в присутствии эфира трехфтористого бора приводит к образованию 1,3-диоксолана (VII) с выходом 64.8% . Реакция с тиомочевинной протекает в среде метанола при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ с заменой атома кислорода оксиранового кольца атомом серы. При этом образуется непредельный серосодержащий продукт (VIII) с выходом 71% . Конденсации непредельного эпоксиамина (V) с цикlopentadiеном (при $180\text{--}195^\circ\text{C}$) и акролеином (при $175\text{--}180^\circ\text{C}$) протекают по двойной связи с образованием производных норборнена и дигидропирана с эпоксидной группой и терминальной ацетиленовой связью (IX), (X) с выходом 73.6 и 65.5% соответственно.

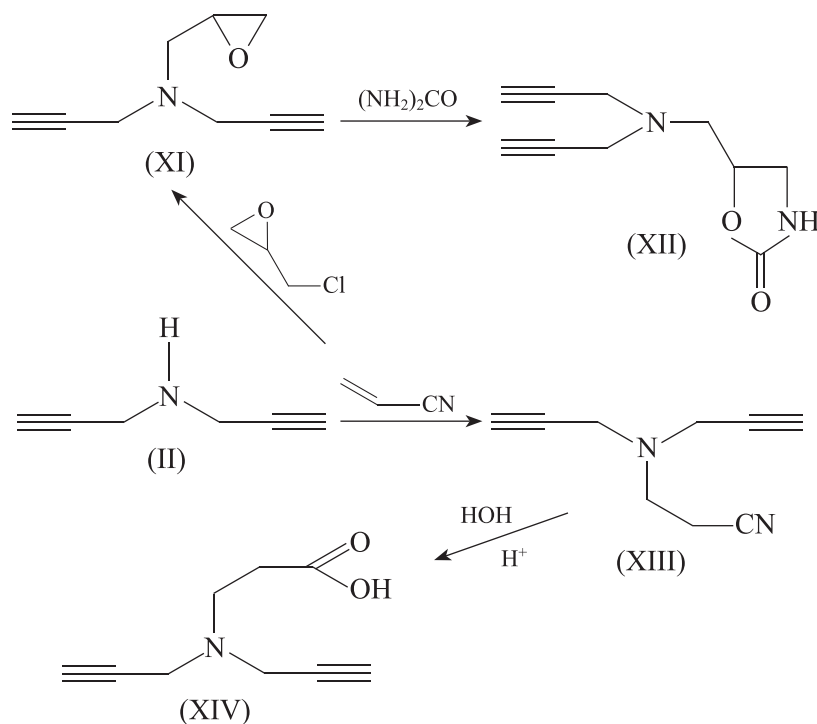


Строение синтезированных непредельных аминов (VII)–(X) подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах синтезированных соединений (VII)–(X) имеются полосы в области 3300 и 2125–2145 см^{-1} , характерные для терминальной ацетиленовой связи. Полосы, свойственные эпоксидному кольцу, обнаружены при 3065, 1248 и 915 см^{-1} . В ИК-спектрах синтезированных соединений (VII), (VIII) имеются полосы, характерные для аллильного фрагмента, но при этом полосы, свойственные эпоксидному циклу, не обнаружены. В ИК-спектрах соединений (IX), (X) отсутствуют полосы поглощения, характерные для аллильного фрагмента. Идентифицированы полосы, свойственные терминальной ацетиленовой связи и эпоксидному циклу (3065, 1248 и 915 см^{-1}).

В ходе синтеза соединения (IX) можно предположить образование смеси *экзо/эндо*-изомеров. В нашем случае реакция протекает с образованием продукта с *эндо*-конфигурацией. Такой вывод основан на том, что у сигнала $\text{C}^6\text{H}_{\text{эндо}}$, находящегося в сильном поле, имеются две константы спин-спиновой взаимодействия (КССВ): геминальная ($J_{6,6'} = 11.3$ Гц) и вицинальная ($J_{5,6} = 4.3$ Гц). Согласно справочным данным,* в случае *эндо*-положения заместителя вторая КССВ будет находиться в диапазоне $J_{5,6} = 2.5\text{--}5.0$ Гц,

что наблюдается нами для полученного соединения. Для *экзо*-положения заместителя КССВ должна быть больше по абсолютной величине: $J_{5,6} = 6.0\text{--}7.0$ Гц. Дополнительным подтверждением правильности стереохимических выводов является величина вицинальной КССВ ($J_{5,6'} = 9.0\text{--}9.6$ Гц) в аддуктах.

Синтезированный амин (II) вступает в реакцию с эпихлоргидрином благодаря активной N—H-связи, при этом образуется N-(2,3-эпоксипропил)-N,N-дипропаргиламин (XI). В дальнейшем соединение (XI) при нагревании с карбамидом в этиловом спирте подвергается внутримолекулярной гетероциклизации за счет раскрытия оксиранового кольца с последующим его замыканием, что приводит к образованию оксазолидинона (XII). Для получения непредельных кислот диацетиленового ряда нами была применена реакция присоединения N,N-дипропаргилаллиламина (II) с акрилонитрилом. Реакция протекает в присутствии гидроксида калия в течение 5 ч, приводя к образованию соответствующего нитрила (XIII) с выходом 75.5%. Установлено, что в среде соляной кислоты синтезированный нитрил (XIII) превращается в непредельную кислоту диацетиленового ряда (XIV):



* Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга и С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. С. 297–305 [Gordon A. J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York: John Wiley and Sons, 1972].

В ИК-спектрах третичных аминов (XI)–(XIV) наряду с присутствием полос при 2245 (C—N) (XIII), 3410, 1140 и 1720 (C=O) (XII), 1760 (C=O) и 2675 см^{-1} (COOH) (XIV) обнаружены также полосы

поглощения в области 2120–2190, 3295–3300 см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{H}$) и при 3060, 1243 и 945 см^{-1} , относящиеся к $\text{C}-\text{H}$ связям метиновой и метиленовой групп эпоксидного кольца (XI).

Изучение влияния синтезированных производных пропаргиламина на коррозию низкоуглеродистой стали в растворе HCl позволило выявить шесть наиболее перспективных ингибиторов коррозии, свойства кото-

Скорости коррозии стали 08кп в 5 М HCl , содержащей добавки замещенных пропаргиламинов

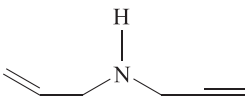
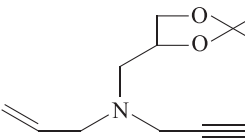
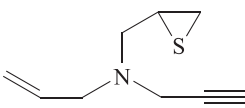
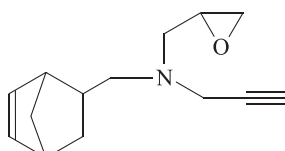
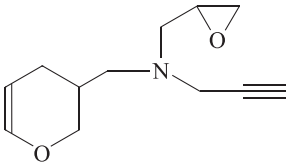
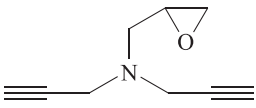
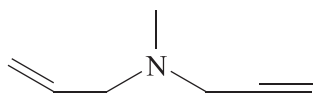
Соединение	Формула ингибитора	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация ингибитора, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Скорость коррозии, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	Коэффициент торможения коррозии
—	—	20	0	8.3	—
		40	0	59	—
		60	0	280	—
(I)		20	0.25	2.0	4.2
			0.5	1.7	4.9
			1.0	1.6	5.2
		40	0.25	13.7	4.3
			0.5	8.2	7.2
			1.0	5.0	12
		60	0.25	15.7	18
			0.5	10.2	27
			1.0	5.0	56
(VII)		20	0.25	2.9	2.9
			0.5	2.25	3.7
			1.0	1.7	4.9
		40	0.25	12.8	4.8
			0.5	10.1	5.8
			1.0	8.2	7.2
		60	0.25	28.0	10
			0.5	22.4	13
			1.0	11.5	24
(VIII)		20	0.25	1.9	4.4
			0.5	1.6	5.2
			1.0	1.5	5.5
		40	0.25	8.4	7.0
			0.5	6.1	9.7
			1.0	3.2	18
		60	0.25	11.4	25
			0.5	9.0	31
			1.0	3.0	93
(IX)		20	0.25	3.4	2.4
			0.5	2.1	4.0
			1.0	1.2	6.9
		40	0.25	8.0	7.4
			0.5	7.3	8.1
			1.0	3.9	15
		60	0.25	39.5	7.1
			0.5	6.1	46
			1.0	3.1	90

Таблица (продолжение)

Соединение	Формула ингибитора	Температура, °C	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Скорость коррозии, г·м ⁻² ·ч ⁻¹	Коэффициент торможения коррозии
(X)		20	0.25	4.6	1.8
			0.5	3.1	2.7
			1.0	2.0	4.2
		40	0.25	11.2	5.3
			0.5	7.1	8.3
			1.0	4.2	14
		60	0.25	21.4	13
			0.5	18.0	16
			1.0	9.3	30
(XI)		20	0.25	2.1	4.0
			0.5	1.0	8.3
			1.0	0.4	21
		40	0.25	5.4	11
			0.5	4.1	14
			1.0	2.0	30
		60	0.25	6.4	44
			0.5	2.4	120
			1.0	2.1	130

рых рассмотрены ниже (см. таблицу). Коррозия стали 08кп в растворе 5 М HCl ускоряется с ростом температуры. Повышение температуры на 40°C увеличивает скорость коррозии стали в 34 раза. В растворе HCl в выбранном диапазоне температур все исследуемые добавки замедляют коррозию стали. Как правило, эти соединения плохо тормозят разрушение металла в растворах при $T = 20^\circ\text{C}$. Защитный эффект ингибиторов усиливается с увеличением их содержания в коррозионной среде и при повышении температуры.

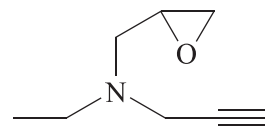
Среди исследованных ацетиленовых ингибиторов можно выделить вещества, содержащие фрагмент



Это соединения (I), (VII) и (VIII). Наиболее простое соединение (I) существенно тормозит коррозию стали, замедляя ее при $T = 60^\circ\text{C}$ в 56 раз. Введение в такую структуру фрагмента, содержащего атом S [соединение (VIII)], повышает защитное действие ингибитора, тормозя в тех же условиях коррозию в 93 раза. Этот эффект характерен для ингибиторов ацетиленового ряда и отмечался в литературе [5, 6]. Введение в структуру молекулы фрагмента метил-1,3-диоксолана [соединение (VII)], вероятнее

всего, повышает его гидрофобность ($\lg D = -0.62$), существенно снижая растворимость в кислоте. Как результат, это соединение уступает в защитных свойствах даже соединению (I) ($\lg D = -1.57$), замедляя коррозию при $T = 60^\circ\text{C}$ только в 24 раза.

Другая группа ингибиторов со сходным структурным фрагментом



представлена соединениями (IX), (X) и (XI). Их защитные свойства снижаются по мере уменьшения ненасыщенности заместителя в ряду (XI) > (IX) > (X), что также хорошо известно для непредельных соединений [5, 6]. Если для соединения (XI) максимально наблюдаемое замедление коррозии составило 130 раз, то в тех же условиях для соединений (IX) и (X) наблюдаемые скорости коррозии стали в 1.5 и 4.4 раза выше, чем у соединения (XI).

Интересно, что среди исследованных соединений максимально эффективны наиболее простые по структуре и ненасыщенные вещества (XI) и (VIII), содержащие в качестве заместителей крайне реакционные фрагменты — эпоксипропил и эпитиопропил. Оба эти

заместителя химически очень активны, что, вероятнее всего, играет существенную роль в их защитном действии. В основе защитного действия многих ацетиленовых соединений при коррозии стали в растворах HCl лежит их способность адсорбироваться на поверхности металла и формировать на ней полимерный защитный слой, блокирующий металл от крайне агрессивной среды (адсорбционно-полимеризационный механизм) [5, 6]. Реакционноспособные эпокси- и эпитиогруппы должны инициировать и существенно ускорять процесс полимеризации ненасыщенных соединений, способствуя быстрому формированию на поверхности стали защитной пленки и обеспечивая максимальную защиту от коррозии. Наиболее хорошо этот эффект должен проявляться при высоких температурах. Действительно, в присутствии этих соединений коррозия стали при 40 и 60°C в растворе кислоты протекает практически с одинаковой скоростью, что может быть только результатом формирования ингибитором на поверхности стали защитной пленки полимера. Таким образом, модификация N,N-дипропаргил- или N-аллил-N-пропаргиламинов химически активными эпокси- и эпитиогруппами позволяет получить высокоэффективные ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в горячей соляной кислоте ($T = 60^\circ\text{C}$). Полученный результат позволяет говорить о перспективности применения этих соединений в качестве ингибиторов солянокислотной коррозии сталей на предприятиях нефте- и газодобычи.

Выводы

Синтезированы непредельные амины пропаргилового ряда с различными заместителями, изучены их свойства. Полученные соединения (шесть наименований) обладают высоким защитным действием при коррозии низкоуглеродистой стали в растворах соляной кислоты. Определены коэффициенты торможения коррозии стали в присутствии синтезированных соединений и установлено, что они увеличиваются при повышении содержания ацетиленового соединения в коррозионной среде и ее температуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шатинова Махруза Исмаил кызы, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2671-7320>

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7344-1961>

Джафарова Улдуз Шамсадин кызы,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4601-3902>

Список литературы

- [1] Глуценко В. Н., Силин М. А. Нефтепромысловая химия. Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. И. Т. Мищенко. М.: Интерконтакт Наука, 2010. С. 9–13.
- [2] Shafiq M. U., Mahmud H. B. Sandstone matrix acidizing knowledge and future development // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2017. V. 7. N 4. P. 1205–1216. <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0314-6>
- [3] Hong L. V., Mahmud H. B. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: A comprehensive review // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 753–778. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0496-6>
- [4] Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // Corros. Sci. 2014. V. 86. P. 17–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
- [5] Подобаев Н. И., Авдеев Я. Г. Ацетиленовые соединения как ингибиторы кислотной коррозии железа. Обзор // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 11–18 [Podobaev N. I., Avdeev Ya. G. A Review of acetylene compounds as inhibitors of acid corrosion of iron // Prot. Met. 2004. V. 40. N 1. P. 7–13. <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000013105.48781.86>].
- [6] Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133–1145 [Avdeev Ya. G., Kuznetsov Yu. I. Physicochemical aspects of inhibition of acid corrosion of metals by unsaturated organic compounds // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. N 12. P. 1133–1145. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2012v081n12ABEH004292>].
- [7] Barker R., Pickles B., Hughes T. L., Barmatov E., Neville A. Effect of transition rate and propargyl alcohol concentration on the corrosion of carbon steel during transitions in fluid composition from inhibited hydrochloric acid to sodium chloride brine // Electrochim. Acta. 2020. V. 338. ID 135877. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135877>
- [8] Barmatov E., La Terra F., Hughes T. Mechanism of degradation of propargyl alcohol by acid-catalysed hydrolysis and corrosion inhibition efficiency of propargyl alcohol intermediates for carbon steel in hydrochloric acid // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 272. ID 125048. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125048>
- [9] Barmatov E., Hughes T. Effect of corrosion products and turbulent flow on inhibition efficiency of propargyl

- alcohol on AISI 1018 mild carbon steel in 4 M hydrochloric acid // *Corros. Sci.* 2017. V. 123. P. 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.020>
- [10] *Nascimento R. C., Furtado L. B., Guimaraes M. J. O. C., Seidl P. R., Rocha J. C., Ponciano J. A. C., Cruz M. T. M.* Synergistic effect of propargyl alcohol, octadecylamine, and 1,3-dibutyl thiourea for API P110 alloys in acetic and formic acidic solutions used in oil well acidizing // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 256. P. 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.082>
- [11] *Mainier F. B., Farneze H. N., Serrao L. F., Tannus de Oliveira B., Nani B. F.* Performance of Stainless Steel AISI 317L in hydrochloric acid with the addition of propargyl alcohol // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 3372–3381. <https://doi.org/10.22161/ijaers.5.10.22>
-