

НОВЫЕ α -АМИНОФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ СИНТАНОЛОВ – СИНТЕЗ И АНТИКОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2019 г. Г. Г. Шуматбаев*, Е. Н. Никитин, Д. А. Теренжев, К. О. Сняшин

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»,
ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия
e-mail: g-shumatbaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2018 г.
После доработки 12 марта 2019 г.
Принято к печати 12 марта 2019 г.

Синтезированы новые α -аминофосфонаты на основе неионогенного поверхностно-активного вещества – оксиэтилированного спирта синтаноло – при варьировании длины оксиэтильного фрагмента. Полученные фосфонаты охарактеризованы методами ^1H , ^{31}P , ^{13}C ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Антикоррозионная активность полученных соединений, изученная методом гравиметрии, показала достаточно высокие значения защитного эффекта металла от коррозии в присутствии фосфонатов (до 94%) и уменьшение скорости коррозии (до 0.030 мм/год).

Ключевые слова: коррозия, ингибитор коррозии, α -аминофосфонаты, синтанол, защитный эффект

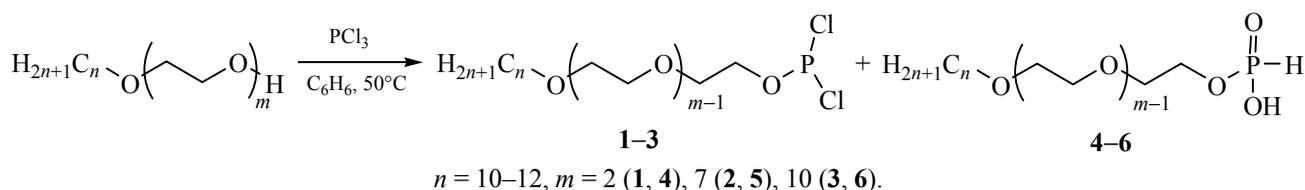
DOI: 10.1134/S0044460X19060166

Одной из актуальных задач по борьбе с коррозионными процессами, в особенности в нефтяной промышленности, является создание новых соединений, предотвращающих разрушение металлического оборудования без изменения физико-химических свойств нефтепродуктов. Одним из методов решения данной проблемы является разработка новых эффективных и низкотоксичных ингибиторов коррозии. Так, в качестве ингибиторов коррозии металла могут выступать соединения на основе аминов, фосфоновых кислот [1–3], гидразидов органических кислот [4], водорастворимых полимеров [5], природных соединений [6,7], композиций на основе нитритов, молибдатов, гексамета- и ортофосфатов [8]. В последнее время в качестве эффективных ингибиторов сероводородной коррозии рассматривают фосфорсодержащие соединения: фосфоновые кислоты, фосфонаты [9, 10], фосфонокарбоновые кислоты и др. Повышение их защитной способности наблюдается при совместном использовании с добавками, например, азотсодержащих соединений или углеводородных радикалов [11–13]. Механизм действия практи-

чески всех ингибиторов коррозии металла обусловлен образованием координационной связи активного центра молекулы с электронами проводимости металла. Следовательно, эффективность ингибирующего действия большинства соединений определяется их адсорбционной способностью. Как правило, эта способность достаточно велика благодаря наличию в молекулах таких активных центров, как азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих групп, которые адсорбируются на металле благодаря донорно-акцепторным и водородным связям. Присутствие ПАВ также обеспечивает дополнительную адсорбцию молекулы ингибитора на гидрофильной металлической поверхности и образование гидрофобного барьера, снижающего коррозию металла.

Нами предложен синтез новых α -аминофосфонатов с попыткой объединения нескольких активных центров – фосфора, азота и неионогенного ПАВ. Наиболее доступным методом получения фосфонатов является реакция α -аминирования фосфитов в присутствии альдегидов

Схема 1.



и кетонов, которая позволяет получить в мягких условиях новые ингибиторы коррозии, содержащие несколько активных центров адсорбции в одной молекуле.

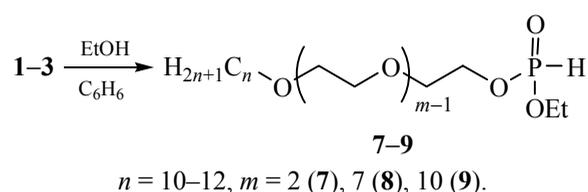
Для проведения реакций использовали промышленный синтанол марки АЛМ с разной степенью оксиэтилирования (АЛМ-2, АЛМ-7 и АЛМ-10, где 2, 7 и 10 – среднее число этоксильных групп). Получение фосфитов 7–9 проводили в две стадии. Первоначально для этого осуществляли взаимодействие оксиэтилированных первичных спиртов АЛМ-2, АЛМ-7 и АЛМ-10 с треххлористым фосфором в бензоле при 50°C с последующим удалением избытка треххлористого фосфора при пониженном давлении (схема 1).

Для получения алкилдихлорфосфита и во избежание образования эфира фосфористой кислоты, образующегося при полном замещении атомов хлора, брали небольшой избыток треххлористого фосфора по отношению к синтанолу (1.3-кратный избыток PCl_3). Образование именно моноалкилдихлорфосфита 1–3 ожидаемо из-за стерических эффектов, создаваемых длинными алкил(поли)оксиэтильными группами, и препятствующих замещению всех атомов хлора в треххлористом фосфоре. Однако помимо целевого продукта в ходе реакции образуется и побочный продукт в виде эфира фосфористой кислоты 4–6. В масс-спектрах полученной на первой стадии смеси продуктов 1–3 и 4–6 наблюдаются молекулярные пики $[M + H]^+$ как основного, так и побочного продуктов реакции. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ присутствует синглетный сигнал фосфора моноалкилдихлорфосфита 1–3 при 178.49–181.29 м. д. и дублетный сигнал эфира фосфористой кислоты 4–6 при 8.29–9.38 м. д. с $^1J_{\text{PH}} = 710.3$ Гц. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов основного и побочного продуктов составляет 3:1.

Для синтеза фосфитов 7–9 полученную смесь дихлорфосфита 1–3 и эфира алкилфосфористой кислоты 4–6 без предварительного выделения из

реакционной смеси подвергали алкоголизу этанолом при комнатной температуре (схема 2). При этом в данную реакцию вступает только преобладающий в смеси дихлорфосфит 1–3, а эфир 4–6 остается в неизменном виде. Строение полученных фосфитов 7–9 было установлено методами ^1H , ^{31}P ЯМР и ИК спектроскопии.

Схема 2.



Спектры ЯМР ^1H соединений 7–9 характеризуются появлением дублета в области 6.68–6.85 м. д. с $^1J_{\text{PH}} = 694\text{--}700$ Гц. Кроме того, в спектре наблюдается сигнал протона соединений 4–6 при 6.82–6.92 м. д. с $^1J_{\text{PH}} = 724\text{--}745$ Гц. Присутствие синтанольного остатка в фосфите подтверждается появлением сигналов алкильных протонов метильной и метиленовой групп при 0.80–0.83 м. д. в виде триплета с $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц и при 1.05–1.24 м. д. в виде мультиплета, протонов оксиэтиленового фрагмента в области 3.42–3.65 м. д., а также протонов метиленовой эфирной группы при атоме фосфора в виде дублета триплетов в области 4.02 м. д. с $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц и $^3J_{\text{PH}} = 9.0$ Гц. Вхождение этильного заместителя в молекулу фосфита в результате алкоголиза характеризуется появлением в спектре сигналов протонов этоксильного заместителя в виде триплета при 1.28–1.32 м. д. с $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц и дублета квартетов при 4.02–4.19 м. д. с $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц и $^3J_{\text{PH}} = 9.0$ Гц для метильных и метиленовых протонов соответственно. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ наблюдается появление сигнала атома фосфора для соединений 7–9 в области 7.20–8.62 м. д. с $^1J_{\text{PH}} = 700\text{--}709$ Гц и сохранение сигнала атома фосфора не вступивших в реакцию фосфитов 4–6 при 9.94–10.64 м. д. с $^1J_{\text{PH}} = 712$ Гц. В масс-спектрах продуктов реакции, помимо молекулярного пика $[M + H]^+$, соответствующего

Защитный эффект ингибиторов **10–12**

Ингибитор	c_{10-12} , мг/л	Время воздействия на металл, ч	Защитный эффект, %		Скорость коррозии, мм/г	
			в присутствии соединений 10–12	в присутствии соединений 10–12	в присутствии соединений 10–12	в отсутствие соединений 10–12
10	10.0	24	60.0	–	–	
	25.0	6	83.8	0.057	0.343	
	25.0	24	69.8	–	–	
11	10.0	24	66.5	–	–	
	25.0	6	82.2	0.059	0.343	
	25.0	24	71.9	–	–	
	50.0	6	82.5	–	–	
12	2.5	6	58.8	0.122	0.343	
	5.0	6	72.5	0.086	0.343	
	10.0	6	80.2	0.068	0.343	
	10.0	24	72.9	–	–	
	10.0	72	59.6	–	–	
	25.0	6	80.9	0.064	0.343	
	25.0	24	82.3	–	–	
	25.0	72	76.9	–	–	
	50.0	6	93.8	0.030	0.343	
	100.0	6	81.3	0.063	0.343	

группировок, гидрофобных алкильных цепей, отталкивающих воду и коррозионно-активные частицы – подобное сочетание позволяет предположить, что эти соединения проявляют эффективность в качестве ингибиторов коррозии [15]. Поэтому следующим шагом было проведение исследования ингибирующих свойств соединений **10–12** в виде смеси с кислотами **13–15** с различной степенью оксиэтилирования в условиях углекислотной и сероводородной коррозии железа.

Основными показателями для определения эффективности соединения в качестве ингибитора коррозии металлов являются определение защитного эффекта и скорости коррозии металла в присутствие ингибитора. Влияние ингибиторов на скорость коррозии низкоуглеродистой стали, и, тем самым, защитный эффект, определяли гравиметрическим методом по потере массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной коррозион-

ных средах (см. таблицу). Для этого раствор ингибитора в изопропанол ввели в среду минерализованной воды, обогащенной углекислым газом с добавлением водного раствора сероводорода, куда впоследствии помещали пластины. Раствором сравнения служил минерализованный раствор без добавления ингибитора.

При переходе от композиций **10** к **12** с увеличением длины оксиэтильного заместителя при концентрации ингибитора 25 мг/л через 6 ч выдерживания в исследуемой среде наблюдается понижение защитного эффекта фосфонатов (см. таблицу). Вероятно, с увеличением гидрофильно-липофильного баланса в молекулах фосфонатов процесс их адсорбции на поверхности металла прекращается быстрее, что и приводит к снижению защитного эффекта. Предположительно, в этом случае большую роль приобретает обратный процесс – десорбция молекулы при увеличении ее гидрофильности в результате более легкого

перехода ингибитора с поверхности металла в водную фазу [15].

Исследование зависимости защитного эффекта фосфонатов **10–12** от времени показало его уменьшение примерно в 1.2 и 1.1 раза в присутствии соединения **10** и **11** соответственно, и увеличение в 1.1 раза в присутствии фосфоната **12** через 24 ч выдерживания в исследуемой среде. Таким образом, по истечении суток наблюдается обратный эффект – фосфонат **12** с наиболее высоким значением гидрофильно-липофильного баланса (с наибольшей длиной оксиэтильной цепи) демонстрирует увеличение защитного эффекта по сравнению с соединениями **10** и **11** с более короткими гидрофильными заместителями. Вероятно, со временем начинает усиливаться эффективность адсорбции для фосфоната **12**, вследствие чего защитный эффект в ряду соединений **10–12** возрастает пропорционально усилению гидрофильности.

Также проводили определение защитного эффекта полученных фосфонатов в качестве ингибиторов коррозии металла при варьировании концентрации исследуемого соединения на примере фосфоната **12** после 6 ч выдерживания в исследуемой среде (см. таблицу). Эксперимент показал защитный эффект около 59% уже при небольшой концентрации (2.5 мг/л). При увеличении концентрации защитный эффект также увеличивается и достигает своего максимума (94% при 50 мг/л). При дальнейшем увеличении концентрации фосфоната **12** до 100 мг/л защитный эффект уменьшается до 81%. Таким образом, для достижения хорошего показателя защитного эффекта в качестве ингибитора коррозии металла не требуется очень высоких концентраций в случае фосфоната **12** (<100 мг/л).

Вычисление средней скорости коррозии для фосфонатов **10–12** показало, что скорость коррозии металла при концентрации ингибитора 25 мг/л составляет 0.057, 0.059 и 0.064 мм/год соответственно по сравнению со скоростью коррозии металла в неингибируемой среде (0.343 мм/год). Данные показатели являются очень хорошими для использования фосфонатов в качестве ингибиторов по сравнению с известным в литературе значением средней скорости коррозии стали Ст3 в воде при 17–20°C (0.263 мм/год) [16].

Таким образом, нами получены новые производные фосфонатов с разной длиной оксиэтильного заместителя методом α -аминирования

фосфитов. Полученные фосфонаты демонстрируют хорошую ингибирующую способность и имеют высокие значения защитного эффекта металла при небольших концентрациях ингибитора и уменьшении скорости коррозии стали примерно в 2–3 раза при добавлении фосфонатов в исследуемую среду. При увеличении концентрации ингибитора скорость коррозии продолжает уменьшаться вплоть до 0.030 мм/год при $c = 50$ мг/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (400.05 и 161.94 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker Avance-600 с рабочей частотой 150 МГц. ИК спектры записаны на спектрометре Tenzor 27 (Bruker, Германия) на пластинах KBr в интервале 0–1200 cm^{-1} . Масс-спектры регистрировали на приборе AmazonX, ионизация электро-распылением. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba марки EA 1108. Защитный эффект металла в присутствии ингибиторов определяли гравиметрическим методом на исследовательском гравиметрическом комплексе ИКК-1.

Коррозионное поведение стали Ст30 изучали в модельном растворе пластовой воды, содержащем, в г/дм^3 : NaCl – 163.0, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 23.0, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 17.0, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0.14, и содержанием CO_2 250 г/м^3 , H_2S 200 г/м^3 . Все исследования проводили при комнатной температуре. Эксперимент заключался во введении раствора ингибитора в изопропанол (1 мл) в среду минерализованной воды, обогащенной углекислым газом с добавлением водного раствора сероводорода, затем в полученную среду помещали пластины стали. Раствором сравнения служил минерализованный раствор без добавления ингибитора. Защитный эффект Z , % вычисляли по формуле (1).

$$Z = 100(\Delta m_1 - \Delta m_2)/(\Delta m_1 - \Delta m_3), \quad (1)$$

где Δm_1 – потеря массы образца после испытания в неингибированной среде, г; Δm_2 – потеря массы образца после испытания в ингибированной среде, г; Δm_3 – потеря массы образца после в результате обработки травильным раствором, г.

Скорость коррозии V , мм/г вычисляли по формуле (2):

$$V = 1.13(\Delta m_1 - \Delta m_2 - \Delta m_3)/(\tau S), \quad (2)$$

где Δm_1 – масса образца до испытаний, г; Δm_2 – масса образца после испытаний, г; Δm_3 – средняя потеря массы образцов при обработке после испытаний, г; τ – время выдержки образцов в коррозионной среде, ч; S – площадь образца, m^2 ($0.00109 m^2$).

Синтез фосфитов 1–3 (общая методика). К раствору промышленного синтанола АЛМ-2 (5 г, 17 ммоль) (5 г, 9 ммоль для АЛМ-7 и 5 г, 7 ммоль для АЛМ-10) в 5 мл абсолютного бензола приливали треххлористый фосфор (3 г, 22.1 ммоль) (2.1 г, 11.7 ммоль для АЛМ-7 и 1.8 г, 9.1 ммоль для АЛМ-10) в 3 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 30 мин, затем при нагревании до $50^\circ C$ в течение 1 ч. После удаления непрореагировавшего треххлористого фосфора при пониженном давлении к раствору приливали раствор этанола (2 г, 43 ммоль) (1.5 г, 33 ммоль для АЛМ-7 и АЛМ-10) в 2 мл абсолютного бензола и перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре. После удаления растворителя была получена смесь продуктов **7+4**, **8+5**, **9+6** в количестве 5.6, 4.6, 4.4 г соответственно.

O-2-[2-(Додещилокси)этокси]этилдихлорфосфит (1). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 178.49 м. д. Масс-спектр, m/z : 375.3 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{33}Cl_2O_3P$: 375.4).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этилдихлорфосфит (2). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 179.54 м. д. Масс-спектр, m/z : 595.8 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{28}H_{53}Cl_2O_8P$: 595.6).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этилдихлорфосфит (3). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 181.29 м. д. Масс-спектр, m/z : 727.4 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{32}H_{65}Cl_2O_{11}P$: 727.7).

O-2-[2-(Додещилокси)этокси]этилгидрокси-фосфонат (4). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 8.29 м. д. Масс-спектр, m/z : 339.5 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{33}Cl_2O_3P$: 339.3).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этилгидрокси-фосфонат (5). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 8.75 м. д. Масс-спектр, m/z : 559.9 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{33}Cl_2O_3P$: 559.5).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этилгидрокси-фосфонат (6). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (C_6H_6): δ_P 9.38 м. д. Масс-спектр, m/z : 691.9 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{33}Cl_2O_3P$: 691.5).

{O-2-[2-(Додещилокси)этокси]этил}-O-этил-фосфит (7). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 3442 сл $[v_{as,s}(OH)]$, 2925, 2855 с $[v_{as,s}(CH_3), v_{as,s}(CH_2)]$, 1466 ср $[\delta_{as}(CH_3)]$, 1352 сл $[\delta_s(CH_3)]$, 1258 ср (P=O), 1119 с $[v_{as}(C-O-C)]$, 976 ср (C-C-O), 880 сл $[\delta(P-O-C)]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.81 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.09–1.20 м $[20H, (CH_2)_{10}]$, 1.29 т (3H, CH_3CH_2O , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.51 т $[2H, CH_2CH_2(OCH_2CH_2), ^3J_{HH} = 7.0$ Гц], 3.37 т (2H, OCH_2CH_2OP , $^3J_{HH} = 6.7$ Гц), 3.57–3.65 м $[8H, (OCH_2CH_2)_2]$, 4.02 д. к (2H, CH_3CH_2OP , $^3J_{HH} = 7.0$, $^3J_{PH} = 9.0$ Гц), 4.07–4.19 м (2H, OCH_2CH_2OP), 6.74 д (1H, PH, $^1J_{PH} = 694.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_P , м. д.: 7.20 д ($^1J_{PH} = 705.0$ Гц). Масс-спектр, m/z : 367.5 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{18}H_{39}O_5P$: 367.4).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этил-O-этил-фосфит (8). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 3475 сл $[v_{as,s}(OH)]$, 2925, 2856 с $[v_{as,s}(CH_3), v_{as,s}(CH_2)]$, 1465 ср $[\delta_{as}(CH_3)]$, 1350 сл $[\delta_s(CH_3)]$, 1254 ср (P=O), 1113 с $[v_{as}(C-O-C)]$, 974 ср (C-C-O), 847 сл $[\delta(P-O-C)]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.81 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.09–1.19 м $[20H, (CH_2)_{10}]$, 1.30 т (3H, CH_3CH_2O , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.50 т $[2H, CH_2CH_2(OCH_2CH_2), ^3J_{HH} = 7.0$ Гц], 3.37 т (2H, OCH_2CH_2OP , $^3J_{HH} = 6.7$ Гц), 3.42–3.60 м $[28H, (OCH_2CH_2)_7]$, 4.02 д. к (2H, CH_3CH_2O , $^3J_{HH} = 7.0$, $^3J_{PH} = 9.0$ Гц), 4.06–4.16 м (2H, OCH_2CH_2OP), 6.68 д (1H, PH, $^1J_{PH} = 694.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_P , м. д.: 8.62 д ($^1J_{PH} = 700.0$ Гц). Масс-спектр, m/z : 586.9 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{28}H_{59}O_{10}P$: 586.7).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додещилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этил-O-этил-фосфит (9). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 3463 $[v_{as,s}(OH)]$, 2923, 2856 с $[v_{as,s}(CH_3), v_{as,s}(CH_2)]$, 1467 ср $[\delta_{as}(CH_3)]$, 1347 сл $[\delta_s(CH_3)]$, 1253 ср (P=O), 1115 с $[v_{as}(C-O-C)]$, 967 ср (C-C-O), 844 сл $[\delta(P-O-C)]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.82 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.20–1.24 м $[20H, (CH_2)_{10}]$, 1.30 т (3H, CH_3CH_2O , $^3J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.50 т $[2H, CH_2CH_2(OCH_2CH_2), ^3J_{HH} = 7.0$ Гц], 3.37 т (2H, OCH_2CH_2OP , $^3J_{HH} = 6.7$ Гц), 3.56–3.65 м $[40H, (OCH_2CH_2)_{10}]$, 4.02 д. к (2H, CH_3CH_2O , $^3J_{HH} = 7.0$, $^3J_{PH} = 9.0$ Гц), 4.06–4.11 м (2H, OCH_2CH_2OP), 6.78 д (1H, PH, $^1J_{PH} =$

689.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_{P} , м. д.: 8.62 д ($^1J_{\text{PH}} = 709.0$ Гц). Масс-спектр, m/z : 718.9 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{71}\text{O}_{13}\text{P}$: 718.9).

Синтез фосфонатов 10–12 (общая методика). К раствору фосфита **7** (5 г, 19 ммоль) (5 г, 7 ммоль фосфита **8** и 5 г, 5 ммоль фосфита **9**) приливали свежеперегнанный диэтиламин (2 г, 27 ммоль для фосфита **7**; 1 г, 19 ммоль для фосфита **8** и 1 г, 17 ммоль для фосфита **9**) и 30%-ный раствор формалина (2 г, 66 ммоль для фосфита **7**; 1.5 г, 49 ммоль для фосфита **8** и 1.1 г, 36 ммоль для фосфита **9**). Перемешивали реакционную смесь при 80°C в течение 6 ч в инертной атмосфере. Остатки непрореагировавших исходных веществ отгоняли при пониженном давлении. Получили смесь продуктов **10+13**, **11+14**, **12+15** в количестве 6.8, 3.9 и 3.1 г соответственно.

O-2-[2-(Додецилокси)этокси]этил-O-этил-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (10). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 2925 с (CH_3 , CH_2), 1466 ср [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 1352 сл [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1260 ср (P=O), 1118 с [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 964 ср (C-C-O), 822 сл [$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{C})$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.36 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.50 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.75–0.80 м [20H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.05 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.10–1.16 м [2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 2.15 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Гц), 2.28 д (2H, PCH_2N , $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Гц), 3.10–3.14 м [4H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$], 3.67 т (2H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.87–3.99 м (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OP}$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.16 и 11.26 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 13.47 (CH_3), 15.69 и 15.90 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 22.13 (CH_2), 29.10 и 30.22 ($\text{CH}_2)_{10}$, 43.99 д. т (PCH_2N , $^1J_{\text{CP}} = 162.0$, $^1J_{\text{CH}} = 153.0$ Гц), 47.86 и 47.94 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 61.03 д. д (POCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 141.0$, $^2J_{\text{CP}} = 48.0$ Гц), 70.10 и 71.25 (OCH_2CH_2)₂. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_{P} , м. д.: 24.88. Масс-спектр, m/z : 452.6 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{NO}_5\text{P}$: 452.4).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додецилокси)этокси]-этокси}этокси)этокси]этокси}-этил-O-этил-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (11). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 2872 с (CH_3 , CH_2), 1458 ср [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 1350 сл [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1250 ср (P=O), 1110 с [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 951 ср (C-C-O), 833 сл [$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{C})$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.43 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.64 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.20–1.24 м [20H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.34 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.48–1.55 м [2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_7$], 2.80 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}} =$

10.0 Гц), 3.03 д (2H, PCH_2N , $^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Гц), 3.50–3.56 м [24H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6$], 3.71 т (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.87–3.99 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 8.47 и 8.55 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 11.03 (CH_3), 14.76 и 15.07 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21.77 (CH_2), 26.45 и 32.22 [$(\text{CH}_2)_{10}$], 41.55 д. т (PCH_2N , $^1J_{\text{CP}} = 162.0$, $^1J_{\text{CH}} = 153.0$ Гц), 43.67 и 43.77 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 60.47 д. д (POCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 141.0$, $^2J_{\text{CP}} = 48.0$ Гц), 69.72 и 70.69 (OCH_2CH_2)₇. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_{P} , м. д.: 24.93. Масс-спектр, m/z : 672.9 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{70}\text{NO}_{10}\text{P}$: 672.6).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додецилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси]этил-O-этил-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (12). ИК спектр (жидкая пленка), ν , cm^{-1} : 2925, 2857 с (CH_3 , CH_2), 1466 ср [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 1349 сл [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1253 ср (P=O), 1115 с [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 954 ср (C-C-O), 848 сл [$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{C})$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.50 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.68 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.89–0.94 м [20H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.17 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.28 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Гц), 2.46 д (2H, PCH_2N , $^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Гц), 3.20–3.28 м [36H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9$], 3.73–3.77 м (2H, OCH_2CH_3), 3.84–3.86 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.47 и 11.10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 13.42 (CH_3), 15.80 и 15.84 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21.96 (CH_2), 25.45 и 31.22 [$(\text{CH}_2)_{10}$], 41.52 д. т (PCH_2N , $^1J_{\text{CP}} = 163.0$, $^1J_{\text{CH}} = 152.0$ Гц), 61.39 д. д (POCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 141.0$, $^2J_{\text{CP}} = 48.0$ Гц), 47.70 и 47.76 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 60.65 и 61.13 (OCH_2CH_3), 69.43 и 70.64 [$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}$]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6), δ_{P} , м. д.: 25.38. Масс-спектр, m/z : 805.1 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{82}\text{NO}_{13}\text{P}$: 805.3).

O-2-[2-(Додецилокси)этокси]этилгидрокси-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (13). Масс-спектр, m/z : 424.6 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NO}_5\text{P}$: 424.4).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додецилокси)этокси]-этокси}этокси)этокси]этокси}этокси)этилгидрокси-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (14). Масс-спектр, m/z : 644.9 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{66}\text{NO}_{10}\text{P}$: 644.6).

O-2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-{2-[2-(Додецилокси)этокси]этокси}этокси)этокси]этокси}этокси]этилгидрокси-(N,N-диэтиламино)метилфосфонат (15). Масс-спектр, m/z : 776.1 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{78}\text{NO}_{13}\text{P}$: 776.3).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10273).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muthumani N., Rajendran S., Pandiarajan M., Lydia Christy J., Nagalakshmi R.* // *Port. Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 30. N 5. P. 307. doi 10.4152/pea.201205307
2. *Prabakaran M., Venkates M., Ramesh S., Periasamy V.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 276. P. 592. doi 10.1016/j.apsusc.2013.03.138
3. *Sakamoto T., Kondo J., Jamanaka H.* // *Heterocycles.* 1988. Vol. 27. P. 2225. doi 10.3987/REV-88-392
4. *Henning H.-G., Gelbin A.* // *Wiss. Z. Humboldt Univ. Berlin. R. Math. Naturwiss.* 1989. Vol. 38. N 3. P. 249.
5. *Шамсин Д.Р., Сафин Д.Х., Бусыгин В.М., Хасанова Д.И., Шавалиев И.Ф.* Пат. RU 2580685 С2 (2016).
6. *Umoren S.A., Abdullah A., Ahmary A., Gasem Z.M., Solomon M.M.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 117. P. 1017. doi 10.1016/j.ijbiomac.2018.06.014
7. *Salinas-Solano G., Porcayo-Calderon J., Martinez de la Escalera L.M., Canto J., Casales-Diaz M., Sotelo-Mazon O., Henao J., Martinez-Gomez L.* // *Ind. Crops Prod.* 2018. Vol. 119. P. 111. doi 10.1080/17518253.2019.1578997
8. *Saha G., Kurmaiah N.* // *Corrosion.* 1986. Vol. 42. N 4. P. 233.
9. *Kharbac Y., Haoudi A., Skalli M.K., Kandri R.Y., Aouniti A., Hammouti B., Senhaji O., Zarrouk A.* // *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. Vol. 6. N 10. P. 2906.
10. *Григорьев В.П., Белоусова Н.А.* // *Вестн. ТГУ.* 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2275.
11. *Хайдарова Г.Р.* // *Современные проблемы науки и образования.* 2014. № 6.
12. *Davies T.S., Ketner A.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 6669. doi 10.1039/c3cc41059e
13. *Поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.*
14. *Hawkins E.G.E.* *Organic peroxides: their formation and reactions.* Princeton, 1962.
15. *Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В., Ходырев Ю.П., Галиакберов Р.М.* // *Нефтегазовое дело.* 2008. № 2. С. 12.
16. *Фархадов А.А., Рагимова С.А.* *Электрохимический метод борьбы с накипью (в циркуляционных системах охлаждения).* Баку: Азерб. гос. изд., 1964. 102 с.

New α -Aminophosphonate Based on Syntanol: Synthesis and Anti-Corrosion Activity

G. G. Shumatbaev*, E. N. Nikitin, D. A. Terenzhev, and K. O. Sinyashin

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
"Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
ul. Akademika Arbuzova 8, Kazan, Tatarstan, 420088 Russia
e-mail: g-shumatbaev@mail.ru

Received December 27, 2018; revised March 12, 2019; accepted March 12, 2019

New α -aminophosphonates were synthesized based on a non-ionic surfactant – ethoxylated alcohol syntanol – by varying the length of the hydroxyethyl moiety. The phosphonates obtained were characterized by ^1H , ^{31}P , ^{13}C NMR, IR spectroscopy and mass spectrometry methods. The anticorrosive activity of the compounds obtained, studied by gravimetry, showed fairly high values of the protective effect of the metal against corrosion in the presence of phosphonates (up to 94%) and a decrease in the corrosion rate (up to 0.030 mm/year).

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, α -aminophosphonates, syntanol, protective effect