

УДК 547.821

Д.А.Писаненко, Ю.Е.Климко, К.В.Лихницкий

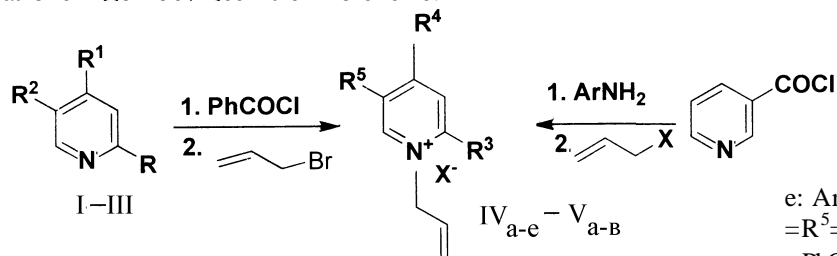
## СИНТЕЗ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОИЛАМИНО- И 3-(N-АРИЛКАРБОКСАМИДО)-N-АЛЛИЛПИРИДИНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ

Ацилированием 2-, 4- и 5-бром-2-аминопиридинов бензоилхлоридом и анилина, 1- и 2-нафтиламинов хлорангидридом никотиновой кислоты получены соответствующие бензоиламино- и 3-(N-арилкарбоксамидо)пиридины, кватернизацией которых аллилхлоридом и аллилбромидом синтезированы 2-,4- и 5-бром-2-бензоиламино- и 3-(N-арилкарбоксамидо)-N-аллилпиридиний галогениды. Изучено влияние синтезированных солей на коррозию стали 08 кп в 3 М соляной кислоте при 20—80 °С.

**ВВЕДЕНИЕ.** Для защиты металлов от кислотной коррозии широко используются органические адсорбционные ингибиторы, в структуре которых присутствуют кватернизированные пиридиновые циклы с четвертичным аммониевым катионом, влияющим на электродные процессы вследствие электростатической адсорбции [1]. Создание в таких структурах дополнительных адсорбционных центров, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с корродирующим металлом, позволяет получить вещества, действие которых как ингибиторов коррозии будет усиливаться из-за суммирования защитных эффектов. К таким дополнительным адсорбционным центрам относятся оксогруппы, кратные связи и атомы с неподеленными парами электронов [2]. В связи с этим могут представлять интерес соли пиридина, в структуре которых есть такие центры — амидные группы и ненасыщенные радикалы.

Цель настоящей работы — синтез и изучение антикоррозионных свойств N-аллилпиридиний галогенидов, в пиридиновом цикле которых присутствуют ациламино- и ариламидные группы.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез замещенных N-аллилпиридиний галогенидов осуществлен по схеме:



I: R=NH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; II: R<sup>1</sup>=NH<sub>2</sub>, R=R<sup>2</sup>=H; III: R=NH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Br; IV<sub>a-e</sub>: R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>5</sup>=ArNHCO, а: Ar=Ph, X=Cl; б: Ar=Ph, X=Br; в: Ar=1-naphtyl, X=Cl; г: Ar=1-naphtyl, X=Br; д: Ar=2-naphtyl, X=Cl; е: Ar=2-naphtyl, X=Br; V<sub>a-b</sub>: X=Br; а: R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=H, R<sup>3</sup>=PhCONH; б: R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=H, R<sup>4</sup>=PhCONH; в: R<sup>4</sup>=H, R<sup>5</sup>=Br, R<sup>3</sup>=PhCONH.

Необходимые для кватернизации бензоиламинопиридины получали кипячением смеси бензоилхлорида и аминов (I–III) в соотношении 1:1 в хлороформе и очищали перекристаллизацией из бензола. N-Арилникотинамиды синтезировали ацилированием анилина, 1- и 2-нафтиламинов хлорангидридом никотиновой кислоты в бензоле, константы продуктов соответствовали литературным [3, 4]. Кватернизацию бензоиламинопиридинов аллилбромидом (соотношение 1:1) проводили кипячением в бензоле, для кватернизации N-арилникотинамидов использовали аллилхлорид и аллилбромид. Реакцию с аллилхлоридом осуществляли в его 5-кратном избытке, при кватернизации аллилбромидом смесь реагентов в соотношении 1:1 кипятили в бензоле. Результаты опытов и константы синтезированных солей (IV<sub>a-e</sub>–V<sub>a-b</sub>) приведены в табл. 1. Данные элементного анализа солей отвечают их брутто-формулам, а их структура подтверждена ИК- и ПМР-спектрами.

Полосы поглощения, характерные для амидной группы, проявляются в ИК-спектрах при 1650—1705 (C=O), 3325—3350 (NH) см<sup>-1</sup>. В спектрах ПМР присутствуют сигналы протона NH-группы при 8.1—8.9 м.д., метиленовых прото-

Т а б л и ц а 1

Физико-химические константы синтезированных солей IV<sub>а-е</sub> и V<sub>а-в</sub>

Соединение	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C (с разл.)	Формула	ИК-спектр, см <sup>-1</sup>		ПМР-спектр, δ, м.д.	
				C=O	NH	CH <sub>2</sub>	NH
IV а	71	257	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	1690	3325	4.95	8.50
б	78	221	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O	1695	3350	5.24	8.31
в	61	327	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	1670	3330	5.81	8.30
г	63	301	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O	1685	3350	5.61	8.25
д	67	310	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	1675	3325	4.68	8.50
е	71	283	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O	1685	3350	5.85	8.10
V а	86	212	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrNO	1700	3335	4.77	8.50
б	83	196	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrNO	1705	3340	5.30	8.50
в	76	238	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> NO	1650	3330	8.30	8.90

Т а б л и ц а 2

Влияние солей IV<sub>а,б</sub>, IV<sub>е</sub> и V<sub>б</sub> на коррозию стали 08 кп в 3 М соляной кислоте

Соль	γ		Z, %		γ		Z, %	
	20 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
IV а	89.0	98.9	165.0	99.4	159.6	99.4	145.6	99.3
б	73.4	98.6	93.7	98.9	78.3	98.7	64.5	98.5
в	56.1	98.2	120.3	99.2	215.3	99.5	354.6	99.7
V б	28.8	96.5	64.5	98.5	84.6	98.8	100.3	99.0

нов аллильного радикала при 4.8—5.9 для солей IV<sub>а-е</sub>, V<sub>а,б</sub> и при 8.3 для соли V<sub>в</sub>.

Для оценки антикоррозионных свойств изучали их влияние на коррозию стали 08 кп в 3 М соляной кислоте при 20—80 °C, определяя коэффициент торможения коррозии γ и степень защиты от коррозии Z. Результаты испытаний для ряда наиболее замедляющих коррозию солей представлены в табл. 2, из которой следует, что более эффективными ингибиторами являются соли на основе N-арилникотинамидов (IV<sub>а,б</sub> и IV<sub>е</sub>). Среди них представляет интерес соединение IV<sub>е</sub>, для которого коэффициент торможения коррозии (γ) увеличивается до 354.6 при повышении температуры до 80 °C. Для сравнения следует отметить, что для промышленного ингиби-

тора КИ-1 [5] этот коэффициент составляет 252.5 при той же температуре. Возрастание защитного действия соли IV<sub>е</sub> при повышении температуры можно объяснить эффектом хемосорбции нафтильного радикала на поверхности корродирующего металла, так как вращение его вокруг связи C—N затруднено по сравнению с вращением фенильного радикала в соединениях IV<sub>а,б</sub>. Это подтверждает расчет геометрических параметров энергетически выгодных конформаций солей (IV<sub>а,б</sub> и IV<sub>е</sub>), проведенный по методу, описанному в работе [6], и показывающий, что основной фрагмент структуры соли IV<sub>е</sub> более близок к плоскостному, чем у солей IV<sub>а,б</sub>. Подобная закономерность наблюдается и для 3-(N-арилкарбоксамидо)-N-бензилпиридиний хлоридов [7].

ИК-спектры синтезированных соединений в таблетках с KBr записывали на приборе Specord-75-JR. Спектры ПМР получены на спектрометре JEOL(90 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, химические сдвиги измеряли в δ-шкале. Коррозионные испытания в 3 М соляной кислоте проводили массометрическим методом, используя образцы стали 08 кп с рабочей поверхностью 7.2·10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup> и применяя 3 г·л<sup>-1</sup> синтезированных солей IV<sub>а-е</sub> и V<sub>а-в</sub>. Продолжительность испытаний при 20 °C составляла 24, при 40 °C — 2, при 60 °C — 1 и при 80 °C — 0.25 ч.

3-(N-Арилкарбоксамидо)-N-аллилпиридиний галогениды (IV<sub>а-е</sub>) (табл. 1). Для кватернизации N-арилникотинамидов аллилхлоридом использовали раствор 0.03 моль амидов в 50 мл аллилхлорида. Раствор кипятили в течение 10 ч, упаривали досуха, продукты промывали бензолом и кристаллизовали из метанола. Кватернизацию аллилбромидом проводили кипячением 0.03 моль амидов с аллилбромидом (соотношение 1:1) в бензоле в течение 16 ч. Обработку и очистку продуктов осуществляли, как и в опытах с аллилхлоридом.

Бензоламино-N-аллилпиридиний бромиды (V<sub>а-в</sub>) (табл. 1). Кватернизацию 0.03 моль бензоламинопиридинов, полученных бензоилированием аминов (I—III), осуществляли кипячением с аллилбромидом (соотношение реагентов 1:1) в бензоле в течение 16 ч. Выпадавшие осадки со-

лей ( $V_{a-b}$ ) отфильтровывали, промывали бензолом и кристаллизовали из метанола.

**РЕЗЮМЕ.** Ацилюванням 2-, 4- і 5-бромо-2-амінопіридинів бензоїлхлоридом аніліну, 1- і 2-нафтил-амінів хлорангідридом ніотинової кислоти отримано відповідні бензоїламіно- та 3-(N-арилкарбоксамідо)піридини, кватернізацією яких алілхлоридом і аліл-бромідом синтезовано 2-, 4-, і 5-бромо-2-бензоїламіно- і 3-(N-арилкарбоксамідо)-N-алілпіридиній галогеніди. Вивчено вплив синтезованих солей на корозію сталі 08 кп в 3 М соляній кислоті при 20—80 °С.

**SUMMARY.** The corresponding 2-, 4-, and 5-bromo-2-benzoylamino- and 3-(N-arylcarboxamido)-pyridines were obtained by acylation of 2-, 4-, and 5-bromo-2-aminopyridines with benzoyl chloride and aniline, 1- and 2-naphthylamines with chloroanhydride of nicotinic acid. The obtained substituted pyridines were converted into 2-, 4-, and 5-bromo-2-benzoylamino- and 3-(N-

arylcarboxamido)-N-allylpyridine halogenides by quaternization with allyl chloride and allyl bromide. It was studied the influence of these salts on the steel 08 kp corrosion in 3 M chlorhydric acid at 20—80 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов Е.С.* Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. -М.: Металлургия, 1986.
2. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
3. *Badget C.O., Provost R.C., Ogg C.L. et al* // J. Amer. Chem. Soc. -1945. -**67**, № 7. -P. 1135—1138.
4. *Clauder O., Toldy L., Fabricius J.* // Magyar. Kem. Lapia. -1949. -**4**. -P. 596—602.
5. *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. -Киев: Техніка, 1981.
6. *Stewart J.J.P.* // J. Mol. Modeling. -2007. -**13**, № 12. -P. 1173—1213.
7. *Писаненко Д.А., Климко Ю.Е., Лихницький К.В.* // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**. -Вып. 8. -С. 1384—1386.

Национальный технический университет  
Украины “КПИ”

25.11.2013