УДК 547.327

КОМПЛЕКСООБАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРЭТАНА, ОБЛАДАЮЩИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ

DICHLOROETHANE-BASED COMPLEXING AGENTS WITH INHIBITORY ACTIVITY

Э.К. Аминова, А.А. Исламутдинова

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Elmira K. Aminova, Aigul A. Islamutdinova

Ufa State Petroleum Technological University, Branch, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

Аннотация. На сегодняшний день главным энергетическим ресурсом остаётся нефть, что связано с её физико-химическими характеристиками. Россия является одним из лидеров среди государств, добывающих нефть.

Среди применяемых в настоящее время ингибиторов кислотной коррозии встречаются как индивидуальные вещества, так и комплексные соединения и их композиции.

комплексообразователи настоящее время применяются как микробиологии при разнообразных процессах катализаторы химической промышленности, также комплексобразователи используются в различных областях химической и нефтехимической промышленности Целевой ДЛЯ очистки различных сред OT тяжелых металлов. N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин был получен при взаимодействии дихлорэтана с N-(β - аминоэтил) пиперазином с количественным выходом. Реакцией N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной



кислотой получены новые алкиленаминополикарбоновые кислоты, представляющие интерес в качестве высокоэффективных комплексообразователей.

Abstract. Today, oil remains the main energy resource, which is associated with its physicochemical characteristics. Russia is one of the leaders among the states producing oil.

Among the currently used acid corrosion inhibitors, there are both individual substances and complex compounds and their compositions.

Currently, complexing agents are used as catalysts in various processes in microbiology and the chemical industry. Complexing agents are also used in various areas of the chemical and petrochemical industries for the purification of various media from heavy metals. The target N, N / -bis (piperazinoethyl) ethylenediamine was obtained by the reaction of dichloroethane with N– (β -aminoethyl) piperazine in quantitative yield. The reaction of N, N / -bis (piperazinoethyl) ethylenediamine with monochloroacetic acid gave new alkylene aminopolycarboxylic acids, which are of interest as highly effective complexing agents.

Ключевые слова: нитрил акриловой кислоты; монохлоруксусная кислота; о-фенилендиамин; пиперазин; этилендиамин; бензимидазол; о-, м- и п-ксилолы; гексаминодикислота; гесаминотетракислота

Keywords: acrylic acid nitrile; monochloroacetic acid; o-phenylenediamine; piperazine; ethylenediamine; benzimidazole; o-, m- and p-xylenes; hexaminodic acid; hesaminotetraacid

Наличие металла приводит к большей дестабилизации продуктов вторичной переработки нефти [1, 2]. Актуальным является использование катализаторов, которые образуют комплексы, в которых металл прочно связан с гетероатомами, входящими в состав молекулы присадки. В этом



случае он надежно экранирован и не способен катализировать реакции окисления. С целью получения расширения сырьевой базы получены соединения на основе пиперазина, которые могут быть использованы в качестве комплексообразователей [3, 4].

Пиперазин и его производные не относятся к числу крупнотоннажных продуктов промышленности органического синтеза, однако на их основе создано немало лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

Совершенно очевидно, что сейчас речь должна идти о синтезе новых производных пиперазина, что позволяет получать новые комплексообразователи.

Взаимодействие N–(β - аминоэтил) пиперазина (АЭП) с дихлорэтаном (ДХЭ) при температуре 80–95 °C в присутствии стабилизаторов (антиоксидантов) получен дихлоргидрат N,N′-бис(пиперазиноэтил) этилендиамина(гексамин), который был выделен в виде свободного основания после обработки водным раствором (44–46 %) едкого натрия или калия с выходами 96,4–97,4 % [5].

Реакция между АЭП и ДХЭ проходит гладко при умеренной температуре в мольном соотношении АЭП:ДХЭ:NaOH=2:1:4 в водной среде с образованием гексамина 1.

В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют экранированные фенолы, которые берут в количестве 0,05–1 % от веса АЭП и ДХЭ. В результате чего выход целевых продуктов в присутствии стабилизаторов повышается, и процесс проходит без технологических затруднений.



Гексамин реагирует с МХУК при температуре 80–85 °C в мольном соотношении, равном 1 : 2, в течение 6 ч с образованием его хлоргидратов карбоксиметильных производных гексамина.

Обработка реакционной смеси с избытком щелочи при 20–40 °C в течение 4-6ч привела к его карбоксиметильным производным 2, 3:

 $R^1=H$, $R^2=CH_2COOH(2)$; $R^1=R^2=CH_2COOH(3)$;

Проведены исследования эффективности соединений 2,3 в качестве комплексообразрвателей для извлечения металлов из руд, шламов, катализаторов и т.д. В качестве примера для испытаний взяли 10 г активированного угля, нанесённого солями металлов. Активированный уголь, нанесённый солями металлов, обрабатывали 100 мл 3 %-го раствора соединений 2,3.

Эффективность соединений 2,3 в качестве комплексообразователя определяли по остаточному содержанию металла в образце после обработки комплексоном.

В таблице 1 приведены результаты лабораторных испытаний. В качестве сравнения взят известный комплексон Трилон Б-двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.



Таблица 1. Извлечение солей металлов	, содержащихся в активированном
угле после обработки комплексонами	

Наименование солей	металлов, нанесённых	в активир после обрабо	солей метал. ованном угле гки полученн тексонами	e
на активированный уголь		Соединения		Трилон Б
		6	/	L
HgCl ₂	5,40	0,0004	0,0002	0,35
CuSO ₄ ×5H ₂ O	3,62	0,0003	0,0001	0,6
ZnCl ₂	3,68	0,004	0,001	0,2

Из таблицы 1 видно, что соединения 2,3 проявляют высокий эффект при извлечении металлов из активированного угля, взятого в качестве образца.

Также полученные соединения были проверены на защитное ингибирующее действие по ГОСТ 9.505-86. Защитная эффективность карбоксиметильных производных представлена в таблице 2.

Таблица 2. Исследование ингибирующей активности

Соединение	Удельная потеря массы, Γ/M^2
НС1 0,1 н	385,3
Соединение 1	300,5
Соединение 2	133,3
Уротропин	45,2

Из полученных данных видно, что комплексообразователь, содержащий 2 карбоксильные группы, проявляет антикоррозионные свойства лучше, чем соединение 1.

Таким образом, для ингибирования коррозионных процессов широко используются азотсодержащие соединения, защитная эффективность



которых по отношению к стали увеличивается при наличии электрондонорных заместителей и сопряженных π -электронных систем. Замедление электродных реакций происходит в случае, если соединение малорастворимо в воде и способно образовывать с защищаемым металлом труднорастворимые комплексы.

Нами была показана возможность получения новых комплексообразователей, представляющих собой циклические алкиленаминополикарбоновые кислоты реакцией N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или суспензии в нуйоле. УФ спектры сняты на приборе Specord Uvvis для спиртовых растворов. Спектры ЯМР 1Н и 13С (режим ЈМОД) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (500.13 и 75.47 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – Me₄Si. Определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп проведены потенциометрическим титрованием по ТУ 6-02-594-85. Сначала определяли массовую долю общего аминного азота титрованием потенциометрически 0,1M раствора HBr в ледяной уксусной кислоте после зашиты аминогруппы цис-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом. Третичную аминогруппу определяли титрованием патенциометрически с 0,1M HBr после обработки пробы смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:4).

 N,N^1 -бис(пиперазиноэтил)]этилендиамин (1). Раствор 38,7 г (0,3 моль) АЭП в виде 65%-ного водного раствора, 0,48 г (1 % отвеса АЭП и ДХЭ) ионола (соединение 2), дозируют 9,9 г ДХЭ при 90 °С. Реакционную смесь нагревают при 90–95 °С в течении 4 ч. Смесь охлаждают и нейтрализуют 46 %-ым водным раствором едкого натра. Мольное соотношение АЭП : ДХЭ : NaOH = 3 : 1 : 4. Верхний (аминный слой) слой отделяют и



перегоняют в вакууме. Получают 27,6 г (97,2 %) продукта, состава, % масс: соединение (1) 98,8; ДАБО 0,9; ЭДА 0,05; ДЭТА 0,1; неиден.соед. 0,15.

Спектры ПМР, масс- и антигельминтная активность N,N^1 - бис(пиперазиноэтил)]этилендиамина (1) приведены в работе [3].

 N,N^{l} -бис[карбоксиметил (пиперазиноэтил)этилендиамин (2). Смесь 28,4 г (0,1 моль) гексамина, 18?9 г (0,2 моль) МХУК при 85 °С в течение 4—5 ч, рекционную массу обрабатывают избытком 36 %-го водного раствора едкого натра. Получают 33,8 г (выход 84,5 %) соединения $C_{18}H_{36}N_{6}O_{4}$ (6). Найдено, %: N 20,59. Вычислено, %: N 21,00.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Γ ц): 2.16-2.40 (м., 2H, NH + 16H, пиперазин), 2.45-2.52 (м., 4H, C⁴H₂, C⁶H₂), 2.55-2.62 (м. 4H, C¹¹H₂, C¹⁴H₂), 2.65-2.70 (м. 4H, C¹²H₂, C¹⁵H₂), 4.24-4.40 (т., 4H, C¹H₂, C²H₂, ²J 6.0, ³J 11.8), 2.77-2.85 (м., 4H, C³H₂, C⁵H₂), 8.33 (с. 2H, C¹³OOH, C¹⁶OOH).

 N,N,N^1,N^1 -тетракарбоксиметил- N,N^1 -бис(пиперазиноэтил)этилендиамин (3). Смесь 28,4г (0,1 моль) гексамина, 37,8 г (0,4 моль)
МХУК в мольном соотношении гексамин : МХУК = 1 : 4 в условиях получения соединения (4) при 80–85 °C в течение 6 ч. Получают 43,2 г (выход 83,8 %) соединения $C_{22}H_{40}N_6O_8$ (7). Найдено, %: N 15,84. Вычислено, %: N 16.27.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Γ ц): 2.16-2.36 (м.,16H, пиперазин), 2.77-2.85 (м., 4H, C^3 H₂, C^5 H₂), 2.50-2.65 (м., 4H, C^4 H₂, C^6 H₂). 3.82-3.85 (д., 4H, C^{15} H₂, C^{17} H₂, 2 J 15.4), 3.74-3.76 (д., 4H, C^{11} H₂, C^{13} H₂, 2 J 15.7), 4.24-4.40 (т., 4H, C^1 H₂, C^2 H₂, 2 J 6.0, 3 J 11.8), 9.42 (с. 2H, C^{12} OOH, C^{14} OOH), 9.45 (с. 2H, C^{16} OOH, C^{18} OOH).

Вывод

Показано, что комплексообразователи применяются как катализаторы при разнообразных процессах в микробиологии и химической промышленности. Целевой N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин был



получен при взаимодействии дихлорэтана с N–(β - аминоэтил) пиперазином с количественным выходом. Реакцией N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой получены новые алкиленаминополикарбоновые кислоты, представляющие интерес в качестве высокоэффективных комплексообразователей.

Список используемых источников

- Данилов А.М., Ратькова М.Ю. Стабилизация дизельных топлив с вторичными компонентами // Химия и технология топлив и масел. 1993.
 № 8. С. 11-29.
- 2. Голубева И.А., Клинаева Е.В., Келарев В.И., Кошелев В.Н. Окисление и стабилизация углеводородных топлив в условиях длительного хранения // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 5. С. 38-40.
- 3. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К., Игошин Р.В. Возможности защиты ингибиторами коррозии оборудования и трубопроводов в нефтегазовой промышленности // Территория «Нефтегаз». 2010. № 1. С. 38-41.
- 4. Аминова Э.К., Фомина В.В., Лихачева Н.А., Прозорова О.Б., Гайсина В.Н., Попова А.В. Синтез ингибиторов кислотной коррозии на олеиновой кислоты И аминоспиртов // Сетевое издание 3. C. «Нефтегазовое 2019. No 116-125. URL: дело». http://www.ogbus.ru/issues/3_2019/ogbus_3_2019_p116-125.pdf (дата обращения: 14.06.2021). DOI: 10.17122/ogbus-2019-3-116-125.
- 5. Загидуллин Р.Н., Аминова Э.К., Загидуллин С.Н., Абдрашитов Я.М., Мазитова А.К. Синтез N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамина и его производных // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 4. С. 62-67. DOI: 10.17122/bcj-2019-4-62-67.



References

- 1. Danilov A.M., Ratkova M.Yu. Stabilizatsiya dizel'nykh topliv s vtorichnymi komponentami [Stabilization of Diesel Fuels Containing Secondary Components]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1993, No. 8, pp. 11-29. [in Russian].
- 2. Golubeva I.A., Klinaeva E.V., Kelarev V.I., Koshelev V.N. Okislenie i stabilizatsiya uglevodorodnykh topliv v usloviyakh dlitel'nogo khraneniya [Oxidation and Stabilization of Hydrocarbon Fuels at Prolonged Storage]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1997, No. 5, pp. 38-40. [in Russian].
- 3. Kuznetsov Yu.I., Vagapov R.K., Igoshin R.V. Vozmozhnosti zashchity ingibitorami korrozii oborudovaniya i truboprovodov v neftegazovoi promyshlennosti [Opportunities for Corrosion Inhibitor Protection of Equipment and Pipelines in the Oil and Gas Industry]. *Territoriya «Neftegaz» Oil and Gas Territory*, 2010, No. 1, pp. 38-41. [in Russian].
- 4. Aminova E.K., Fomina V.V., Likhacheva N.A., Prozorova O.B., Gaisina V.N., Popova A.V. Sintez ingibitorov kislotnoi korrozii na osnove oleinovoi kisloty i aminospirtov [Acid Corrosion Inhibitors Synthesis on the Basis of Oleic Acid and Amino Alcohol]. *Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo» Online Edition «Oil and Gas Business»*, 2019, No. 3, pp. 116-125. URL: http://www.ogbus.ru/issues/3_2019/ogbus_3_2019_p116-125.pdf (accessed 14.06.2021). DOI: 10.17122/ogbus-2019-3-116-125. [in Russian].
- 5. Zagidullin R.N., Aminova E.K., Zagidullin S.N., Abdrashitov Ya.M., Mazitova A.K. Sintez N,N'-bis(piperazinoetil)-etilendiamina i ego proizvodnykh [Synthesis of N,N'-Bis(Piperidinoethyl)-Ethylendiamine and its Derivatives]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal Bashkir Chemical Journal*, 2019, Vol. 26, No. 4, pp. 62-67. DOI: 10.17122/bcj-2019-4-62-67. [in Russian].



Сведения об авторах

About the authors

Аминова Эльмира Курбанаглиевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Elmira K. Aminova, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

Исламутдинова Айгуль Акрамовна, канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии, УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Aigul A. Islamutdinova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of General Chemical Technology Department, USPTU, Branch, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: aygul_ru@mail.ru