УДК 547.32:620.197.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.11

СИНТЕЗ АМИДОВ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© С. О. Бондарева*, Т. Р. Нугуманов, Ю. И. Муринов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 54 00.

*Email: bondarevaso@anrb.ru

Амидоимидазолиновые ингибиторы широко применяются для защиты нефтегазопромышленного оборудования и в металлургии при кислотном травлении металлов. Термической конденсацией неodeкановой кислоты с диэтилентриамином или *N*-β-аминоэтилпиперазином синтезированы *N*-2-[[2-(аминоэтил)амино]этил]неодеканамида, *N*-[2-(пиперазин-1-ил)этил]неодеканамида, *N,N'*-(Иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неодеканамида), *N*-[2-(4-неодеканоилпиперазин-1-ил)этил]неодеканамида и охарактеризованы методами ГЖХ, масс-спектрометрии, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии. Гравиметрическим методом изучено влияние синтезированных соединений на коррозию стали Ст3 в растворах 1 и 5 М соляной кислоты.

Ключевые слова: диэтилентриамин, *N*-β-аминоэтилпиперазин, моно- и диамида неodeкановой кислоты, ингибиторы кислотной коррозии.

Введение

Ингибиторы коррозии на основе имидазолинов широко применяются для защиты нефтегазопромышленного оборудования [1–5] и в металлургии при кислотном травлении металлов [6–7]. Промышленным способом синтеза замещенных имидазолинов является конденсация карбоновых кислот или их эфиров с аминокислотами компонентами в амида и диамида с последующей циклизацией последних в имидазолины [8], поэтому в промышленных имидазолиновых ингибиторах изначально присутствуют амида и диамида [9–10]. При хранении содержание амидов в ингибиторе увеличивается, поскольку замещенные имидазолины претерпевают гидролиз до амидов [11]. На этом основании авторы [12] считают целесообразным сразу синтезировать амидные ингибиторы, которые дешевле, более устойчивы при хранении и обладают хорошими антикоррозионными свойствами [13–17].

Ранее [18] нами было показано, что введение разветвленного заместителя в α-положение к реакционному центру затрудняет присоединение гидроксид-иона и, как следствие, замедляет скорость гидролиза имидазолинов. Следовательно, можно ожидать, что амида на основе α, α'-разветвленной неodeкановой кислоты будут значительно устойчивее к гидролизу, чем амида жирных кислот, которые обычно применяют в качестве ингибиторов коррозии.

Поэтому целью настоящей работы было синтезировать простым одностадийным методом потенциально устойчивые к гидролизу моно- и диамида неodeкановой кислоты и оценить их антикоррозионные свойства.

Экспериментальная часть

Синтез реагентов. Для синтеза использовали диэтилентриамин и *N*-β-аминоэтилпиперазин, предварительно перегнанные при 59–60 °C/2 и 85–88 °C/5 мм рт. ст. соответственно (ОАО «Каустик», Стерлитамак), и неodeкановую кислоту (техн. ExxonMobil

Chemical, США) без предварительной очистки. Соединения синтезировали термической конденсацией неodeкановой кислоты с диэтилентриамином или *N*-β-аминоэтилпиперазином в атмосфере азота, за ходом реакций следили с помощью ГЖХ.

***N*-2-[[2-(аминоэтил)амино]этил]неодеканамида (1).** К 1.05 г (~0.01 моль) диэтилентриамин медленно приливали 2.6 г (0.015 моль) неodeкановой кислоты, выдерживали при 100 ± 10 °C в течение 0.5 ч, повышали температуру до 185 ± 5 °C и выдерживали в течение 2 ч с отводом воды, выделяющейся в процессе конденсации амина с карбоновой кислотой, и охлаждали в токе азота до комнатной температуры. Остаток (2 г) сырого продукта растворяли в 10–15 мл хлороформа, в делительной воронке промывали органическую фазу свежими порциями 5 М раствора соляной кислоты (2–3 раза по 10 мл) до образования бесцветной водной фазы. Водные фазы объединяли, подщелачивали аммиачным буфером до pH 8–9 и экстрагировали хлороформом (10 мл). Экстракт трехкратно промывали 15% раствором аммиака для удаления непрореагировавшей неodeкановой кислоты, затем хлороформ отгоняли. Выход **1** – 0.52 г (20%), вязкое бледно-соломенное вещество. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 670–810 сл, ш (δNH), 1516–1538 с (δNHCO), 1634–1652 с (νC=O); 3320–3336 ср (νNH+νNHCO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl $_3$), δ, м. д.: 0.71–1.54 м (19H, *нео*-C $_9$ H $_{19}$), 2.56 т (2H, CH $_2$ CH $_2$ NH $_2$, J=5.5 Гц), 2.62 т (2H, CH $_2$ NH, J=5.6 Гц), 2.68 т (2H, CH $_2$ NH $_2$, J=5.2 Гц), 2.75 уш. с (2H, NH $_2$), 3.19 т (2H, CH $_2$ NHCO, J=5.4 Гц), 6.39 уш. с (H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$), δC, м. д.: 39.10 (CH $_2$ NHCO); 41.28 (CH $_2$ NH $_2$); 41.86, 41.93, 42.08, 45.80 (C $_{\text{четв}}$); 48.55 (CH $_2$ NH); 51.28 (CH $_2$ CH $_2$ NH $_2$); 177.34, 178.11, 178.44, 178.66 (NHCO). Масс-спектр, m/z: 258 [M – H] $^{+}$.

***N*-[2-(пиперазин-1-ил)этил]неодеканамида (2).** К 1.3 г (~0.01 моль) *N*-β-аминоэтилпиперазина медленно приливали 2.6 г (0.015 моль) неodeкановой

кислоты, выдерживали при 100 ± 10 °C в течение 0.5 ч и с отводом воды при 240 ± 5 °C в течение 2 ч, затем охлаждали в токе азота до комнатной температуры. Из реакционной массы целевой амид **2** выделяли по методике, приведенной выше для амида **1**. Выход **2** – 1.45 г (51%), вязкое желто-коричневое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 755–830 сл, ш (δNH), 1533–1538 с (δNHCO), 1630–1635 с ($\nu\text{C=O}$); 3346 уш, ср ($\nu\text{NH}+\nu\text{NHCO}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.811–1.69 м (19H, *нео*- C_9H_{19}), 2.44 м (4H, CH_2N), 2.48 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$, $J=6.1$ Гц), 2.57 уш. с (1H, NH), 2.89 т (4H, CH_2NH , $J=4.5$ Гц), 3.32 т (2H, CH_2NHCO , $J=5.3$ Гц), 6.37 уш. с (H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 35.62 (CH_2NHCO); 41.59, 41.77, 45.55 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 46.04 (CH_2NH); 53.93 (CH_2N); 56.73 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$); 177.06, 177.18, 177.80, 178.04, 178.36 (NHCO). Масс-спектр, m/z : 284 [$\text{M} - \text{H}$] $^+$.

N,N'-(Иминодизтан-2,1-диил)-ди(неодеканамид) (3) был охарактеризован нами ранее [19].

N-[2-(4-неодеканоилпиперазин-1-ил)этил]неодеканамид (4). К 1.3 г (~ 0.01 моль) N- β -аминоэтилпиперазина медленно приливали 5.2 г (~ 0.03 моль) неодекановой кислоты, выдерживали при 100 ± 10 °C в течение 0.5 ч, с отводом воды при 240 ± 5 °C в течение 5 ч и при 270 ± 5 °C в течение 1 ч, затем охлаждали в токе азота до комнатной температуры. Продукт растворяли в хлороформе и последовательно промывали раствором 5 М соляной кислоты (дважды) для удаления амида **2**, 15% раствором аммиака (трехкратно) для удаления непрореагировавшей неодекановой кислоты, затем хлороформ отгоняли. Выход **4** – 0.66 г (15%), вязкое коричневое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1538 с (δNHCO), 1616–1635 с ($\nu\text{C=O}$); 3359 ср (νNHCO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.82–1.79 м (38H, *нео*- C_9H_{19}), 2.44 м (4H, CH_2N), 2.50 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$), 3.35 т (2H, CH_2NHCO , $J=5.4$ Гц), 3.65 м (4H, CH_2NCO), 6.25 уш. с (H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 35.86 (CH_2NHCO); 41.80, 42.0, 42.10 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 44.97, 45.76 (CH_2NCO); 55.88, 52.99 (CH_2N); 56.56 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$); 174.48, 174.93, 175.44, 177.01, 177.15, 177.77, 178.03 (NHCO). Масс-спектр, m/z : 438 [$\text{M} - \text{H}$] $^+$.

Все синтезированные соединения представляют собой высококипящие смеси амидов (**1**, **2**) или диамидов (**3**, **4**) с изомерными алкильными заместителями.

Определение защитного действия амидов неодекановой кислоты. Скорость коррозии углеродистой стали Ст3 определяли гравиметрическим методом в ячейках объемом 50 мл, используя стальные пластинки прямоугольной формы размером $14.0 \times 30.7 \times 0.9$ мм, в которых для крепления

были высверлены отверстия диаметром 3.5 мм. Подготовку образцов и обработку результатов испытаний проводили согласно ГОСТ 9.505-86 [20]. Противокоррозионные свойства синтезированных соединений оценивали:

- в растворе 1 М соляной кислоты при температуре 25 ± 1 °C в течение 72 ч без перемешивания;
- в растворе 5 М соляной кислоты при температуре 40 ± 1 °C в течение 60 мин при интенсивном перемешивании.

Скорость коррозии (v), $\text{г/м}^2 \text{ч}^{-1}$, рассчитывали по формуле:

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S \tau}, \quad (1)$$

где: m_1 и m_2 – соответственно масса образца до и после испытаний, г; S – площадь образца, м^2 ; τ – время испытаний, ч. Степень защиты ингибиторов (Z) в процентах вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{v_0 - v_t}{v_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где v_0 и v_t – соответственно скорости коррозии образца при травлении без ингибитора и с ингибитором, $\text{г/м}^2 \text{ч}^{-1}$.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УфИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Азидель» УФИЦ РАН. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре «Bruker» Avance III, рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Анализ реагентов методом ГЖХ осуществляли на приборе Shimadzu GC-2014 при $200\text{--}320$ °C, с колонкой SE-30 ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$). Масс-спектры зарегистрированы на жидкостном квадрупольном масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД) в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов.

Результаты и их обсуждение

В работе [10] авторы утверждают, что в термических реакциях диэтилентриамина с декановой и пальмитиновой кислотами моноамиды не образуются: даже при эквимольном соотношении реагентов они наблюдали образование диамидов. Однако хоть и с низким выходом (до 20%) нам удалось получить амид **1**, при этом в реакционной смеси в сопоставимых количествах присутствовал и диамид **3**. Увеличение времени синтеза приводило к уменьшению выхода **1** в пользу **3**, а увеличение температуры – к циклизации целевого амида **1** в 1, 2-замещенный имидазолин:

Ранее [19] при синтезе диамида **3** нами было показано, что при термической конденсации неodeкановой кислоты с диэтилентриамином заданное молярное соотношение реагентов достигается введением в реакцию полуторного количества неodeкановой кислоты. Диамид **3** (молярное соотношение диэтилентриамин:неodeкановая кислота 1:3, 180–210 °C, 5.5 ч) получали с умеренным выходом (55–60%). Ацилирование NH_2 -группы N- β -аминоэтилпиперазина протекало легко, образования производного имидазолина и диамида **4** не наблюдали. Даже при молярном соотношении диэтилентриамин:неodeкановая кислота, равном 1:3, и увеличении времени синтеза с 1 до 5 ч получали только амид **2** и фиксировали лишь следовые количества диамида **4**. Увеличение температуры до 270 °C позволило с низким выходом (15%) проацилировать вторичный азот пиперазинового кольца амида **2**. Поскольку при этой температуре наблюдалось и частичное осмоление реакционной массы, время реакции не увеличивали.

Таким образом, для антикоррозионных испытаний были синтезированы два водорастворимых (**1**, **2**) и два водонерастворимых (**3**, **4**) соединения. Предварительную оценку антикоррозионных свойств потенциальных ингибиторов осуществляли в статических условиях в растворе 1 М соляной кислоты при комнатной температуре [21]. Как следует из *табл.*, в относительно «мягких» условиях все синтезированные нами соединения проявляют высокую антикоррозионную активность. В связи с этим, мы оценили возможность применения синтезированных реагентов в качестве ингибиторов коррозии при травлении стали соляной кислотой. Как правило, при травлении в стационарных ваннах для удаления окалина используют 15–20% растворы соляной кислоты, из-за ее высокой летучести тем-

пература травления обычно не превышает 30–40 °C [7; 20; 22]. Из данных, представленных в *табл.*, видно, что по сравнению с предварительным экспериментом скорость коррозии незащищенных образцов выросла примерно в 40 раз.

В этих условиях водорастворимые амиды **1**, **2** проявили низкую защитную способность даже при увеличении их концентрации до 0.5 г/л. Напротив, гидрофобные диамиды проявили хороший защитный эффект даже при концентрации 0.1 г/л. Из литературы известно [13], что гидрофобные ингибиторы с оптимальным гидрофильно-липофильным балансом, образующие стабильные эмульсии, являются более эффективными ингибиторами коррозии, чем ингибиторы, полностью растворимые в рабочей среде. Наличие мицелл приводит к образованию на поверхности металла самособирающегося монослоя [23–25], на гидрофобной части которого может происходить адсорбция последующего рыхлого мицеллярного слоя молекул ингибитора. По-видимому, по этой причине гидрофобные диамиды способны сформировать на поверхности металла более прочную защитную пленку, чем водорастворимые амиды.

С помощью микроскопа были сделаны снимки поверхности отполированных образцов стали Ст3 до и после травления растворами соляной кислоты без применения и с применением потенциального ингибитора **3**. Полученные результаты приведены на *рис.*

По сравнению с исходным образцом (а) на образце (б) наблюдается сильный растрав поверхности, обработанной без ингибитора. Поверхность образца после травления соляной кислотой с применением диамида **3** (в) почти не повреждена, сохранились следы полировки.

Таблица

Результаты исследования защитной способности соединений **1–4**

Концентрация HCl, моль·л ⁻¹	Соединение	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Скорость коррозии, г·м ⁻² ·ч ⁻¹	Степень защиты, %
1.0	–	–	2.10	–
	1	0.1	0.20	90.0
	2	0.1	0.18	91.0
	3	0.1	0.12	94.3
	4	0.1	0.12	94.3
	–	–	80.10	–
		0.1	66.70	16.7
	1	0.2	59.80	25.3
		0.5	56.15	29.9
		0.1	56.20	29.8
5.0	2	0.2	42.05	47.5
		0.5	35.56	55.6
	3	0.1	5.29	93.4
		0.2	4.01	95.0
	4	0.1	5.60	93.0
		0.2	4.0	95.0

Рис. Поверхность отполированных образцов стали Ст3 а) перед травлением и после травления при 40 ± 1 °C в течение 30 мин растворами 5 М соляной кислоты: б) без ингибитора; в) + 0,1 г/л соединения 3. Микрофотографии получены с помощью цифрового микроскопа Espada U1600X ($\times 400$), белый участок шкалы равен 25 мкм.

Выводы

Простым одностадийным методом термической конденсации неodeкановой кислоты с диэтилентриамином или N-β-аминоэтилпиперазином синтезированы моно- и диамиды неodeкановой кислоты и оценены их противокоррозионные свойства по отношению к стали Ст3. Установлено, что в растворах с относительно низким содержанием соляной кислоты (1 М) все синтезированные нами соединения проявляют высокую антикоррозионную активность. Диамиды **3**, **4** в концентрации 0.1 г/л обеспечивают высокий защитный эффект и в растворе 5 М соляной кислоты. Они могут быть рекомендованы в качестве потенциальных ингибиторов при солянокислотном травлении углеродистых сталей.

Работа выполнена по темам госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азото-органических соединений с ионами металлов и фармаконами» №АААА-А20-120012090027-6 и «Методы хроматографии, масс-спектрометрии, ИК, УФ, ЭПР и ЯМР-спектроскопии для установления структуры и идентификации органических, биоорганических молекул и полимеров» №АААА-А20-120012090029-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // Corrosion Science. 2014. Vol. 86. Pp. 17–41.
2. Abd El-Lateef H. M., Abbasov V. M., Aliyeva L. I., Ismayilov T. A. Corrosion protection of steel pipelines against CO₂ corrosion—A review // Chemistry Journal. 2012. Vol. 2. No 2. Pp. 52–63.
3. Jevremovic' I., Singer M., Nešić' S., Miškovic'-Stankovic' V. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide // Corrosion Science. 2013. Vol. 77. Pp. 265–272.
4. Фролов В. И. Противокоррозионная активность ингибитора «олазол» // Тр. РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 2009. №2. С. 165–175.
5. The Nouryon Company. Corrosion inhibitors for oilfield applications. URL: <https://surfacechemistry.nouryon.com/SiteAssets/pdfs/brochure-oilfield-corrosion-inhibitors-global.pdf>.
6. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.

7. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
8. Bajpai D., Tyagi V. K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications // J. Oleo Sci. 2006. Vol. 55. No. 7. Pp. 319–329.
9. Тронова Е. А. Амиды и соли алифатических кислот – ингибиторы коррозии черных и цветных металлов в углеводородных и водных средах: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2016. 169 с.
10. Wu Y., Herrington Ph. R. Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine // J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. No. 1. Pp. 61–64.
11. Wafts M. M. Imidazoline hydrolysis in alkaline and acidic media—A review // JAOCS. 1990. Vol. 67. No. 12. Pp. 993–995.
12. Martin J. A., Valone F.W. The existence of imidazoline corrosion inhibitors // Corrosion. 1985. Vol. 41. No 5. Pp. 281–287.
13. Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors // Corrosion. 1999. Vol. 55. No 5. Pp. 449–455.
14. Vázquez-Vélez E., Gonzalez-Rodriguez J. G., Escalante-Pérez M. E., Mendoza J. M., Martínez-Gómez L. Use of fatty amide and anionic surfactant as corrosion inhibitors for carbon steel in different atmospheres // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. Vol. 8. No. 1. Pp.123–138.
15. Porcayo-Calderon J., Regla I., Vazquez-Velez E., Martinez de la Escalera L. M., Canto J., Casales-Diaz M. Effect of the unsaturation of the hydrocarbon chain of fatty amides on the CO₂ corrosion of carbon steel using EIS and real-time corrosion measurement // J. Spectroscopy. 2015. Article ID 184140. Pp. 1–13.
16. Kasshanna S., Rostron P. Novel synthesis and characterization of vegetable oil derived corrosion inhibitors // J. Mater. Environ. Sci. 2017. Vol. 8. No. 12. Pp. 4292–4300.
17. Abdel Hameed R. S., Alfakher M., Abdallah M. Inhibiting properties of some heterocyclic amide derivatives as potential nontoxic corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M sulfuric acid // Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2018. Vol. 54. No. 6. Pp. 599–606.
18. Bondareva S. O., Lisitskii V. V., Yakovtseva N. I., Murinov Yu. I. Hydrolysis of 1, 2-disubstituted imidazolines in aqueous media // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. No 4. Pp. 803–807.
19. Bondareva S. O., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Murinov Yu. I. Synthesis of an extractant based on neodecanoic acid for rare earth metal preconcentration and separation // Russ. J. Appl. Chem. 2019. Vol. 92. No 11. Pp. 1531–1536.
20. ГОСТ 9.505-86. Ингибиторы кислотной коррозии. Методы испытаний защитной способности при кислотном травлении металлов. Введ. 1986-18-9. М.: Изд-во стандартов. 1987. 15 с.
21. Aiad I. A., Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O. Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors // J. Surfact. Deterg. 2010. Vol. 13. No. 3. Pp. 247–254.
22. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.

-
23. Ramachandran S., Tsai B. L., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard W. A. Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines // *Langmuir*. 1996. Vol. 26. No. 12. Pp. 6419–6428.
24. Zhang J., Liu J., Yu W., Yan Y., You L., Liu L. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline // *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. No. 6. Pp. 2059–2065.
25. Duda Y., Govea-Rueda R., Galicia M., Beltrán H. I., Zamudio-Rivera L. S. Corrosion inhibitors: design, performance, and computer simulations // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. No. 47. Pp. 22674–22684.

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.11

SYNTHESIS OF NEODECANOIC ACID AMIDES AS CORROSION INHIBITORS FOR MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

© S. O. Bondareva*, T. R. Nugumanov, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 54 00.

**Email: bondarevaso@anrb.ru*

Amide-type corrosion inhibitors have been used widely to protect mild steel in oil industry and during the acid pickling process. The authors of the article suppose that the introduction of a branched substituent into the α -position to the reaction center would result in more resistant to hydrolysis and oxidation derivatives. Therefore, the amide and diamide derivatives of diethylenetriamine and N- β -aminoethylpiperazine were synthesized by a convenient one-pot method of thermal condensation of amines with sterically hindered neodecanoic acid. The chemical structures of N-2-[(2-aminoethyl)amino]ethyl}neodecanamide (1), N-[2-(piperazine-1-yl)ethyl]neodecanamide (2), N,N'-(iminodiethane-2,2'-diyl)di(neodecanamide) (3), and N-[2-(4-neodecanoyl)piperazine-1-yl]ethyl}neodecanamide (4) were confirmed by GC, APCI-MS, IR, ^1H , and ^{13}C NMR spectroscopy. The corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions by compounds 1–4 was studied using weight loss measurements. It was established that the corrosion inhibition activities of all the synthesized inhibitors at 0.1 g/l concentration in 1 mol/l HCl solutions were greater than 90%. Since all the prepared compounds effectively protected mild steel in hydrochloric acid solutions, they were tested as corrosion inhibitors for hydrochloric acid pickling of steel in 5 mol/l HCl solutions at 40 °C for 1 h with intense shaking. In this case a significant difference in inhibition activities was observed, and completely soluble inhibitors 1, 2 exhibited low values of the inhibition efficiency even at 0.5 g/l concentration. On the contrary, the hydrophobic compounds 3, 4 were effective in preventing corrosion: their inhibition efficiency reached up to 93% at 0.1 g/l. Thus, diamides 3, 4 can be recommended as potential corrosion inhibitors for hydrochloric acid pickling of mild steel.

Keywords: diethylenetriamine, N- β -aminoethylpiperazine, neodecanoic acid amides, neodecanoic acid diamides, acid corrosion inhibitors.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Finšgar M., Jackson J. Corrosion Science. 2014. Vol. 86. Pp. 17–41.
2. Abd El-Lateef H. M., Abbasov V. M., Aliyeva L. I., Ismayilov T. A. Chemistry Journal. 2012. Vol. 2. No 2. Pp. 52–63.
3. Jevremovic' I., Singer M., Nešić' S. Corrosion Science. 2013. Vol. 77. Pp. 265–272.
4. Frolov V. I. Tr. RGU nefti i gaza im. I. M. Gubkina. 2009. No. 2. Pp. 165–175.
5. The Nouryon Company. Corrosion inhibitors for oilfield applications. URL: <https://surfacechemistry.nouryon.com/SiteAssets/pdfs/brochure-oilfield-corrosion-inhibitors-global.pdf>.
6. Ivanov E. S. Ingibitory korrozii v kislykh sredakh [Inhibitors of corrosion in acidic environments]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
7. Reshetnikov S. M. Ingibitory kislотноi korrozii metallov [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Leningrad: Khimiya, 1986.
8. Bajpai D., Tyagi V. K. J. Oleo Sci. 2006. Vol. 55. No. 7. Pp. 319–329.
9. Tronova E. A. Amidy i soli alifaticeskikh kislот – ingibitory korrozii chernykh i tsvetnykh metallov v uglevodorodnykh i vodnykh sredakh: dis. ... kand. khim. nauk. Saint Petersburg, 2016.
10. Wu Y., Herrington Ph. R. J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. No. 1. Pp. 61–64.
11. Wafts M. M. JAOCS. 1990. Vol. 67. No. 12. Pp. 993–995.
12. Martin J. A., Valone F.W. Corrosion. 1985. Vol. 41. No 5. Pp. 281–287.
13. Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Corrosion. 1999. Vol. 55. No 5. Pp. 449–455.
14. Vázquez-Vélez E. Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. Vol. 8. No. 1. Pp.123–138.
15. Porcayo-Calderon J., Regla I., Vazquez-Velez E. J. Spectroscopy. 2015. Article ID 184140. Pp. 1–13.
16. Kasshanna S., Rostron P. J. Mater. Environ. Sci. 2017. Vol. 8. No. 12. Pp. 4292–4300.
17. Abdel Hameed R. S., Alfakeer M., Abdallah M. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2018. Vol. 54. No. 6. Pp. 599–606.

18. Bondareva S. O., Lisitskii V. V., Yakovtseva N. I., Murinov Yu. I. Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. No 4. Pp. 803–807.
19. Bondareva S. O., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Murinov Yu. I. Russ. J. Appl. Chem. 2019. Vol. 92. No 11. Pp. 1531–1536.
20. GOST 9.505-86. Ingibitory kislotnoi korrozii. Metody ispytaniy zashchitnoi sposobnosti pri kislotnom travlenii metallov. Vved. 1986-18-9. Moscow: Izd-vo standartov. 1987.
21. Aiad I. A., Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O. J. Surfact. Deterg. 2010. Vol. 13. No. 3. Pp. 247–254.
22. Rosenfeld I. L. Ingibitory korrozii [Corrosion inhibitor]. Moscow: Khimiya, 1977.
23. Ramachandran S., Tsai B. L., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard W. A. Langmuir. 1996. Vol. 26. No. 12. Pp. 6419–6428.
24. Zhang J., Liu J., Yu W., Yan Y., You L., Liu L. Corros. Sci. 2010. Vol. 52. No 6. Pp. 2059–2065.
25. Duda Y., Govea-Rueda R., Galicia M., Beltrán H. I. J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. No. 47. Pp. 22674–22684.

Received 06.02.2020.