

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

Синтез азотосодержащих соединений на основе продуктов автоконденсации
на тему циклогексанона

Обучающийся

П.А. Глазунова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Д.х.н., профессор кафедры «ХТиР» А.А. Голованов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа заключалась в проведении синтеза азотосодержащих соединений на основе продуктов автоконденсации циклогексанона, а также в изучении практического применения полученного продукта в промышленности.

Выпускная квалификационная работа изложена на 50 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включает 13 рисунков, 1 таблицу, 42 источников из них 8 иностранных.

Объект исследования – 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан, который синтезируется из 2-циклогексилиденциклогексанона.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение структуры полученного продукта и его антикоррозийных свойств.

Задачи работы: подобрать условия проведения синтеза амина из непредельного карбонильного соединения и провести его, изучить структуру полученного продукта, на основе полученного амина провести коррозионное испытание.

В ходе выполнения работы были проведены эксперименты по получению 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан, который синтезируется из 2-циклогексилиденциклогексанона в две стадии через промежуточный продукт 2-циклогексилиденциклогексоксим и на антикоррозийные свойства полученного амина. На основании полученных данных был сделан вывод, что 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан находит свое применение в промышленности в качестве ингибитора коррозии.

Abstract

The title of the graduation work is: « Synthesis of nitrogen-containing compounds based on cyclohexanone autocondensation products ».

The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion, tables, figures, list of references, including foreign sources.

The aim of the work is to develop a method for the preparation of amine based on 2-cyclohexylidenecyclohexanone and to find its practical application in industry

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are analysis of the synthesis of amines from carbonyl compounds; description of methods for analyzing the structure of the organic compound; experimental part; selection and justification of conditions for carrying out the synthesis; study of the structure of the synthesized product; giving the practical application of the obtained amine.

The experimental part of the work includes the methodology of experiments on obtaining 2-cyclohexylidenecyclohexanone, cyclohexylidenecyclohexoxime-2, 6-cyclohexyl-7-azabicyclo[4.1.0]heptane, analysis of anticorrosive properties of the obtained amine.

The results of the study showed that amines obtained based on autocondensation products are good corrosion inhibitors, which allows to reduce the amount of waste in technological processes in which cyclohexanone is involved.

Содержание

Принятые сокращения	6
Введение	7
1. Теоретическая часть	9
1.1 Продукты автоконденсации циклогексанона	9
1.2 Восстановительное аминирование кетонов	10
1.2 Восстановление кетонов	12
1.3 Методы идентификации аминов.....	14
1.4 Ингибиторы коррозии	18
1.5 Масс-спектрометрия.....	19
1.6 ЯМР-спектроскопия	23
1.7 Метод Дюма.....	25
1.8 Аналитическое определение углерода и водорода.....	27
1.9 Газохроматографический метод	29
2. Результаты и их обсуждение	31
2.1. Синтез 2-циклогексиденциклогексанона	31
2.2 Кинетическое исследование изомеризации продуктов автоконденсации циклогексанона.....	31
2.3 Синтез 2-циклогексиденциклогексоксима	33
2.4 Синтез 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана	38
2.5 Азотосодержащие соединения, как ингибиторы коррозии.....	39
3 Экспериментальная часть	41
3.1 Методика синтеза 2-циклогексиденциклогексанона.....	41
3.2 Кинетическое исследование изомеризации 2- циклогексиденциклогексанона	41
3.3. Методика синтеза 2-циклогексиденциклогексоксима	42
3.4 Методика восстановления 2-циклогексиденциклогексоксима	42
3.5 Методика коррозионного испытания 6-циклогексил-7- азабицикло[4.1.0]гептана	43

Заключение	45
Список используемой литературы и используемых источников	46

Принятые сокращения

ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ЯММ	Ядерный магнитный момент
ПМР	Протонный магнитный резонанс
DMF	N,N-диметилформамид
ЯЭО	Ядерный эффект Оверхаузера
ИК	Инфокрасная спектроскопия
УФ	Ультрафиолетовая спектроскопия

Введение

Циклогексанон – вещество, имеющее высокую реакционную способность, вследствие чего он способен к реакции автоконденсации. Данная реакция происходит в любом технологическом процессе с участием циклогексанона. Продукты автоконденсации являются сопровождающими побочными продуктами данного соединения, они образуются даже при хранении через время в инертной атмосфере. Образование данных веществ неизбежно и происходит в большом количестве (282 кг X-масла на 1 тонну циклогексанона) [39].

Известно, что на основе X-масла получают антикоррозийные композиции, которые получают путем смешивания синтетического масла и азотосодержащего соединения, образующиеся при очистке азотосодержащих органических соединений. Данные композиции используют путем нанесения непосредственно на металл или путем введения в коррозионную среду для защиты трубопроводов, резервуаров, строительных металлических конструкций, оборудования для добычи транспорта и переработки нефти и газа, при металлообработке. Ингибитор готовится за счет смешивания компонентов при температуре 60-130 °С в течение 2-14 часов. Соотношение компонентов (% масс.) – масло: азотосодержащее соединение как (70-95) : (30-5) и соотношение масла к спиртовому растворителю или воска как (60-95) : (40-5) [38].

. Большой спрос на ингибиторы в промышленности диктует необходимость разработки способа получения ингибиторных композиций

Азотосодержащие соединения, в особенности амины, занимают важную роль в промышленности. Они являются ингибиторами коррозии и учувствуют в производстве фармацевтических препаратов, красителей, пластмасс, а также в синтезе сельскохозяйственных химикатов и в качестве добавок к пищевым продуктам.

Актуальность данной работы обусловлена спросом на область применения продуктов, образующихся в результате побочной реакции автоконденсации циклогексанона. Так как бициклическая группа служит гидрофобным фрагментом для поверхностно активных соединений, продукты автоконденсации могут служить в производстве ингибиторов коррозии.

Цель работы: разработка метода получения амина на основе 2-циклогксилиденциклогексанона и 2-циклогексенилциклогексанона

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. обобщить литературу по методам получения аминов из карбонильных соединений;
2. определить температурную область стабильности 2-циклогксилиденциклогексанона;
3. подобрать синтетический метод для получения амина из 2-циклогксилиденциклогексанона и провести данный синтез;
4. определить структуру полученного амина;
5. провести исследование защитной способности полученного амина по отношению к металлу в условиях кислотной коррозии.

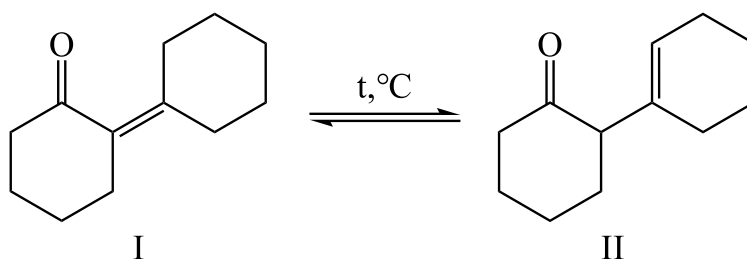
1. Теоретическая часть

1.1 Продукты автоконденсации циклогексанона

Синтез циклогексанона окислением циклогексана и дегидрированием циклогексанола на предприятии ОАО «КуйбышевАзот» сопровождается образованием X-маслом.

X-масло – побочный продукт синтеза капролактама, в состав которого входят циклогексанол, циклогексанон, простые и сложные эфиры циклогексанона и карбоновые кислоты, а также продукты автоконденсации циклогексанона с содержанием 40-60 масс. %[32].

Продукты автоконденсации представляю собой смесь 2-циклогксилиденциклогексанона (I) и 2-циклогексенилциклогексанона (II) в соотношении 1 : 9.



2-циклогексенилциклогексанон был впервые получен Валлахом в 1896 г при длительном стоянии циклогексанона с этилатом натрия, для удобства использовали название кетон Валлаха или кетон W[36].

2-циклогксилиденциклогексанон был впервые получен в 1942 г Ризе, отсюда следует название кетон Ризе или кетон R.

1.2 Восстановительное аминирование кетонов

Реакция Лейкарта-Валлаха – это метод получения аминов путем восстановительного аминирования карбонильных соединений при взаимодействии муравьиной или уксусной кислоты с формамидом, формиатом аммония или эквимольной смеси первичного либо вторичного амина. В ходе реакции образуются амин в виде N-формильного производного, который подвергается гидролизу до свободного амина (схема 1) [24, 25, 26].

Для получения первичных аминов берется соотношение 1 : 4 карбонильного соединения и муравьинокислого аммония или формамида. Избыток аммония служит для подавления образования вторичных или третичных аминов[30].

Алифатические кетоны образуют первичные амины с выходом 30-8 %. Однако при взаимодействии алифатических и ароматических кетонов, аммиака и муравьиной кислоты выход составляет 50-85 % [30].

Реакция Лейкарта имеет побочную реакцию – адольную конденсацию. Также жесткие условия проведения синтеза во многих случаях приводят к ограничению области ее применения, например, в реакции не используются α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны. К недостаткам относятся длительность процесса, большой расход муравьиной кислоты и формамида. К преимуществам – простота ее проведения и доступность исходных веществ, высокий выход продуктов, который составляет от 60 до 90 % [30].

Реакция протекает при температуре в интервале от 100 до 200 °С. Реакционную смесь нагревают с формиатом или формамидом в растворе (муравьиная или уксусная кислота) либо без него, выход продукта составляет до 84 % [18, 19].

Реакция может проводиться как в растворителе, так и без него. Выбор растворителя является важным этапом в проведении синтеза, так как именно он может повлиять на результат процесса. Например, взаимодействие

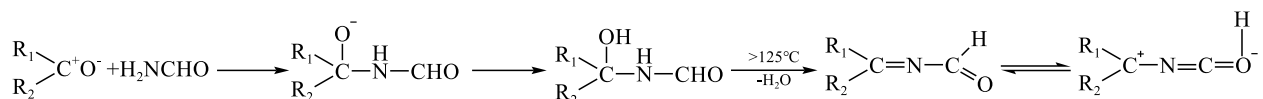
ацетофенона с формиатом аммония в муравьиной кислоте показал выход продукта 77 %, тогда как в этиленгликоле выход снижается до 10 % [35].

Возможно применение катализаторов таких как хлориды железа, магния, цинка, сульфат аммония, катализаторы гидрирования. Восстановительное аминирование карбонильных соединений, содержащие чувствительные группы к восстановлению, проходит. При одновременном содержании кетонной и альдегидной группы реакция преимущественно будет идти по альдегидной группе.

При использовании типичных катализаторов гидрирования наблюдается снижение температуры реакции на 20-80 °С, ускорение процесса в 10-12 раз, повышение выхода амина. Учитывая факт, что в некоторых случаях при понижении температуры и ускорении процесса, формальные производные аминов не могут являться первичными продуктами реакции [35].

Когда реагент – формамид, то Поллар и Юнг предложили следующую схему реакции.

Схема 1.



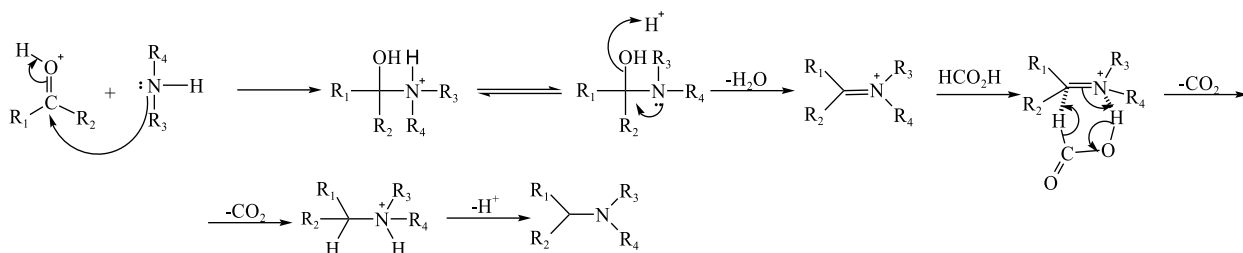
Стоит заметить, что существование промежуточного формамидосоединения доказано на основании изучения авторами кривых абсорбции реакционной массы в УФ области спектра.

Вода, которая выделяется на второй стадии, подвергает формамид гидролизу, вследствие чего образуется формиат аммония, который может служить в качестве восстановительного агента. Если ввести в реакционную смесь вещество, связывающее воду, то произойдет снижение концентрации формиата натрия, что приведет к снижению выхода формальных производных аминов [35].

Также в результате аминирования наблюдается выделение диоксида углерода, который может служить критерием для оценки степени протекания реакции[35].

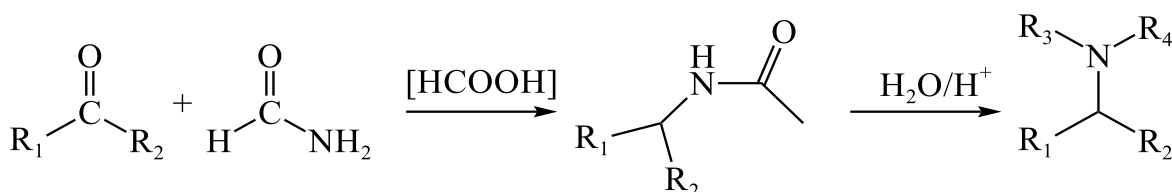
На схеме 2 представлена общая схема протекания реакции Лейкарта-Валлаха.

Схема 2



Реакция Лейкарта имеет модификацию Эшвайлера-Кларка, которая позволяет вторичные амины преобразовать в третичные (схема 3). Реакция проводится при температуре 100 °С до полного превращения и выделения диоксида углерода. На первой стадии образуется гидроксиметиламин, который восстанавливается в соответствующий метиламин под действием муравьиной кислоты, которая берется в избытке.

Схема 3.



1.2 Восстановление кетонов

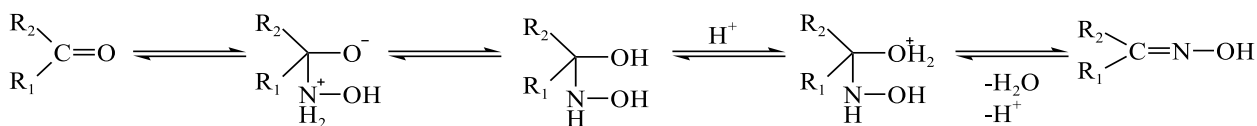
Следующий метод заключается в проведение реакции карбонильного соединения с аммиаком в присутствии катализатора. В качестве катализатора используется никель Ренея или медно-хромовый оксидный катализатор [1, 11].

На первой стадии образуется имин, который легко подвергается гидрированию с последующем образованием первичного амина. Если аммиака

недостаточно, то происходит образование аминаля в следствие взаимодействия амина с промежуточным имином. Аминаль в условиях реакции может отщеплять молекулу аммиака, образуя другой имин, гидрирование которого дает вторичный амин [3, 6].

Через образование оксима, который подвергается каталитическому гидрированию или обработкой алюмогидридом лития. В основе образования оксима лежат реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, вследствие чего происходит отщепление воды (схема 4) [10].

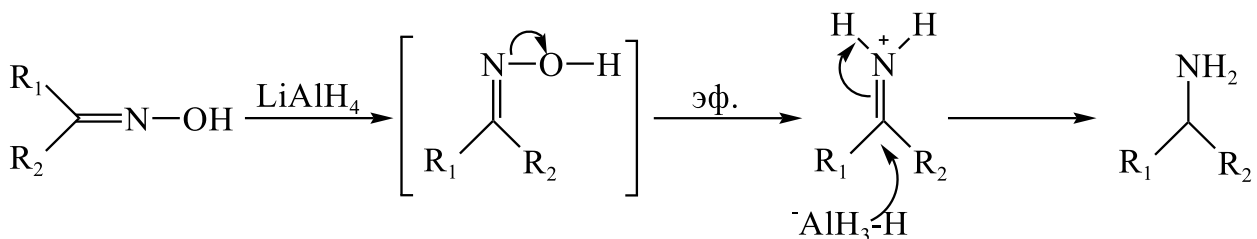
Схема 4.



Стадия дегидрирования – лимитирующая, протекающая в нейтральной или щелочной среде. Однако если среда кислая, то лимитирующей стадией будет присоединение нуклеофила (гидроксиламина). На значение рН влияет основность нуклеофильного атома азота, то есть природа реагента, который атакует карбонильную группу. Данный процесс протекает в слабокислой среде [9, 21, 33].

Следующая стадия - реакция с алюмогидридом. Алюмогидрид лития – нуклеофильный реагент, поставляющий водород вместе с парой электронов, то есть гидрид-ион. В восстанавливаемом соединении происходит атака электрофильного центра (схема 5) [26].

Схема 5.



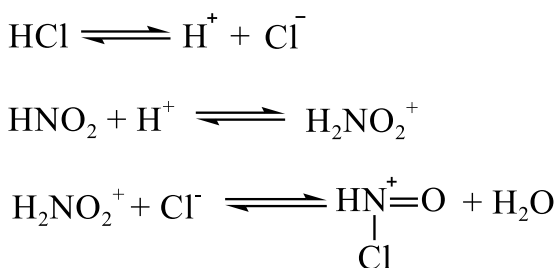
1.3 Методы идентификации аминов

Аминогруппу можно определить как химическим, так и физико-химическим инструментальным методом. Химический метод основывается на аналитических реакциях [12].

Так в зависимости от количественного содержания водорода амины делятся на первичные, вторичные и третичные.

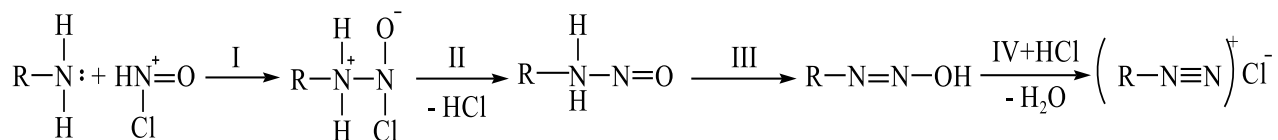
Первый из способов определения амина используется реакция с азотистой кислотой. В растворе соляной кислоты азотистая кислота образует диазотирующую частицу – нитрозилхлорид. Реакция представлена на схеме 6 [41].

Схема 6



Затем нитрозилхлорид вступает в реакцию с аминогруппой (схема 7).

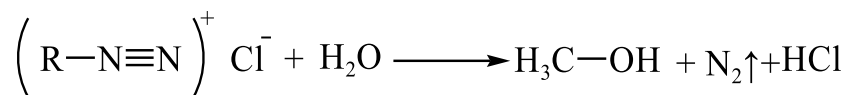
Схема 7



Где (I) – электрофильное присоединений, (II), - элиминирование, (III), - перегруппировка, (IV) – протонирование и отщепление воды. Конечный продукт – соль диазония, от куда и название реакции – диазотонирование.

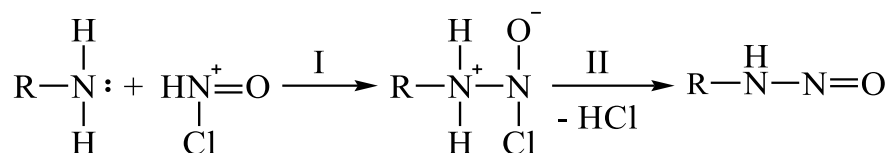
«Первичные алифатические амины образуют крайне неустойчивые соли диазония, которые сразу разлагаются с выделением молекулярного азота»[41].

Схема 8



Тогда как вторичные амины дают реакцию до стадии образования нитрозосоединения. Дальнейшая стадия невозможна, так как наблюдается отсутствие подвижного атома водорода в образующемся нитрозоамине. Данное взаимодействие называется нитрозирование [27].

Схема 9



Реакция азотистой кислоты с третичными алифатическими аминами дает неустойчивые продукты.

Следующим химическим методом является реакция взаимодействия карбонильных соединений с аминами. При их взаимодействии с первичными аминами образуются основания Шиффа. Эти соединения играют важную роль в органической химии и аналитической химии, особенно при обнаружении альдегидов и кетонов [7, 8].

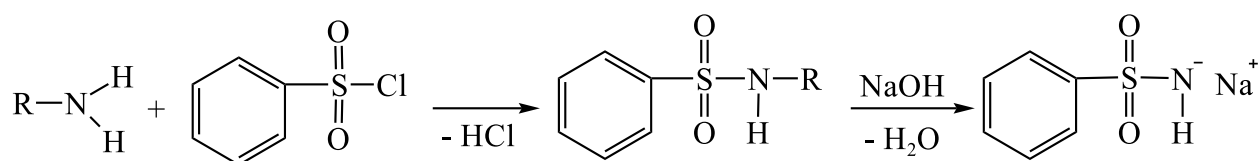
Стабильность иминов зависит от их структуры: имины, полученные из алифатических аминов и карбонильных соединений, менее устойчивы и склонны к гидролизу, в то время как ароматические имины более стабильны благодаря сопряжению с ароматическими системами [34].

Хромофорная группа, $-\text{N}=\text{CH}-$ (азометиновая группа), отвечает за окраску многих иминов. Эта группа может участвовать в системе сопряжения с ароматическими кольцами, что приводит к появлению цвета из-за поглощения света в видимой области спектра.

Тест Хинсберга является важным методом в органической химии для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Этот тест основан на различиях в растворимости продуктов реакции [2]. Вот как происходит реакция:

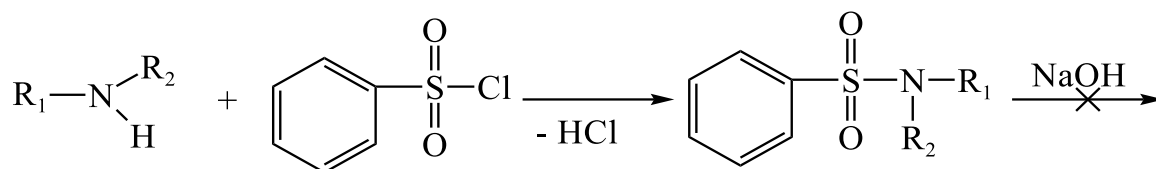
1. первичные амины реагируют с бензолсульфонилхлоридом в присутствии щелочи, образуя N-алкилбензолсульфонамид, который растворим в щелочи;

Схема 10



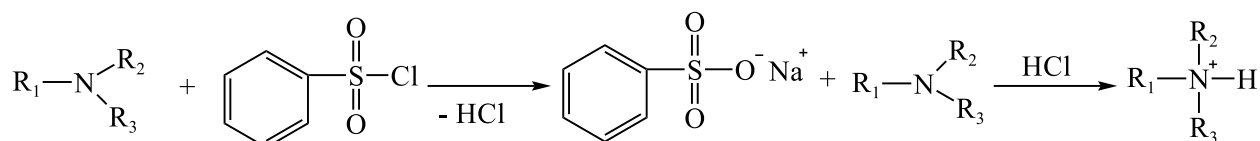
2. вторичные амины образуют нерастворимый в щелочи N,N-диалкилбензолсульфонамид;

Схема 11



3. третичные амины не реагируют с бензолсульфонилхлоридом, так как у них нет водорода, связанного с азотом, и поэтому не образуют сульфонамид.

Схема 12



Один из основных способов определить амин является ИК-спектроскопия.

ИК-спектроскопия:

- у первичных аминов в ИК-спектрах действительно присутствуют две полосы поглощения в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям ν_{NH} . Это связано с наличием двух водородных связей у атома азота;

- у вторичных аминов наблюдается одна полоса поглощения, так как имеется только одна водородная связь;

- водородные связи действительно сдвигают полосу поглощения в сторону более низких частот.

УФ-спектроскопия: простые насыщенные амины поглощают в коротковолновой области, около 230 нм, что обусловлено $\pi\rightarrow\pi^*$ переходами.

ПМР-спектроскопия:

- в ПМР-спектре диэтиламина видны сигналы, характерные для алкильных цепей;

- триплет для группы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ при 1.12 м.д. (магнитное поле), что соответствует 6 протонам;

- квадруплет для группы $\text{CH}_2\text{-}$ при 2.64 м.д., что соответствует 4 протонам;

- константа спин-спинового взаимодействия (J) равна 7 Гц.

Аминогруппа оказывает меньшее влияние на сдвиг химических сдвигов соседних протонов по сравнению с атомом кислорода или галогенами. Протоны аминогруппы NH_2 или NH , а также протоны гидроксильной группы OH , могут проявляться в различных областях спектра в зависимости от растворителя, температуры и концентрации.

Эти характеристики спектров используются для идентификации и анализа структуры аминов.

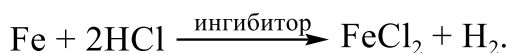
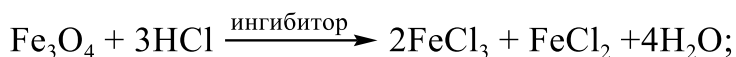
1.4 Ингибиторы коррозии

Амины широко используются в качестве ингибиторов коррозии в кислых средах. Молекулы органических соединений имеют свободную пару электронов, которые образуют донорно-акцепторную связь с металлами.

Использование органических ингибиторов применяется при очистке окислительной поверхности в кислой среде химическим методом. Изделие погружают в раствор серной и соляной кислот с двадцатипроцентной концентрацией. Добавленный ингибитор способен адсорбироваться только на поверхности металла, а также на его катодных центрах. Он тормозит катодную реакцию, из чего следует замедление реакции в целом. Так как органическое соединение не адсорбируется на окислительной поверхности металла следует замедление реакции в целом. Так как органическое соединение не адсорбируется на окислительной поверхности металла, а также на продуктах коррозии и накипи, то следует замедление реакции в целом [23].

Добавка ингибитора в раствор кислоты позволяет очистить окалину, ржавчину, накипь и другие загрязнения с поверхности металла без заметной коррозии. За счет данного способа очистки предотвращается процесс выделения водорода, который в отсутствие ингибитора мог бы привести к опасному наводороживанию и охрупчиванию стали [4].

Схема 13



В судостроении для химического травления углеродистых сталей в качестве ингибитора широко используется гексаметиленetetрамин, известен

как уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Его применение наблюдается в медицине в качестве антисептика, в пищевой промышленности – как добавка-консервант, в быту – сухой спирт.

С повышением температуры защитное действие ингибитора резко снижается за счет уменьшения его адсорбции на поверхности металла.

Использование эффективных органических ингибиторов позволило транспортировать кислоты непосредственно в стальных цистернах, без стеклянных бутылей. Кроме того, ингибиторы используют при кислотной промывке котлов, труб для очистки их внутренней поверхности от накипи и ржавчины.

Изначально водорастворимые ингибиторы использовались только в замкнутых циркуляционных системах. Также они применялись для защиты от коррозии и при периодической замене среды (процесс травления металлов в кислотах). В таких системах можно точно поддерживать заданную защитную концентрацию ингибитора. Позже в результате разработки специальных дозаторов оказалось возможным использование ингибиторов и для борьбы с коррозией в открытых циклах, например, в транспортных трубопроводах, в системах снабжения горячей и холодной (не питьевой) водой.

1.5 Масс-спектрометрия

«Масс-спектрометрия — это физико-химический метод анализа, заключающийся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных и отрицательных ионов в виде масс-спектра»[17].

Проведение данного метода позволяет определить молекулярную массу, состав и структуру исследуемого соединения. Масса самого тяжелого спектра является молекулярной массой вещества. Результаты масс-спектра представляют в виде графика и таблицы. Пример оформления представлен на рисунке 1.

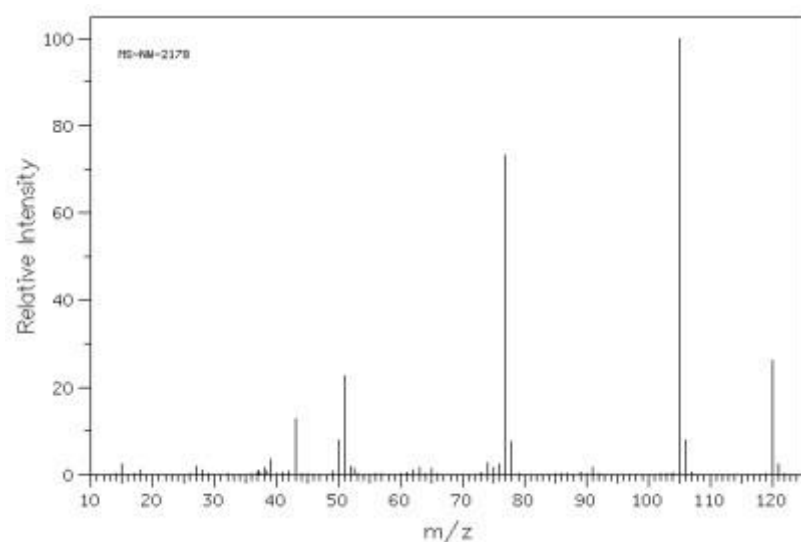


Рисунок 1 – Масс-спектр

На графике по оси абсцисс откладывается величина отношения массы иона к его заряду, а по оси ординат – интенсивность, то есть относительное количество ионов данного вида. На рисунке 2 представлена блочная схема масс-спектрометрии.

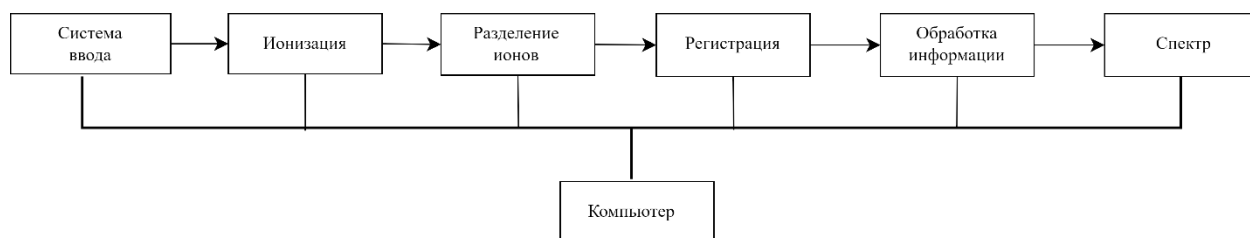


Рисунок 2 – Блочная схема масс-спектрометра

«Для ведения пробы в масс-спектрометр обычно применяют какой-либо вид хроматографии. Хотя во многих приборах есть возможность для прямого ввода образца в ионизационную камеру. Во всех масс-спектрометрах имеются устройства для ионизации пробы и разделения ионов по величине m/z . После разделения нужно детектировать ионы и измерять их количество. Типичный коллектор ионов состоит из коллимирующих щелей, которые направляют в коллектор в данный момент только ионы одного вида. Где они детектируются, а сигнал детектирования усиливается электронным множителем. Современные масс-спектрометры укомплектованы спец анализированным

программным обеспечением: компьютеры контролируют накопление, хранение и визуализацию данных»[26].

Для избежания нежелательных химических реакций между молекулами и ионами в источнике поддерживается вакуум 10^{-5} - 10^{-6} мм рт.ст. Для поддержания используют тандем из механических насосов, которые создают неглубокий вакуум, и такие устройства, как диффузионные насосы, турбомолекулярные насосы, азотные ловушки и специальных веществ – сорбентов (геттеров), создающих глубокий вакуум.

Выполняемые задачи:

- идентификация веществ;
- химический анализ смесей вещества;
- элементарный анализ;
- изотопный анализ;
- разделение изотопов.

Основную работу с масс-спектром начинают с установления пика молекулярного иона.

«Обычно в масс-спектре любого органического соединения появляются пики с массами $M+1$ и $M+2$, что связано с изотопным составом элементов, входящих в органическое соединение. Для удобства элементы называются A , $A+1$, $A+2$ в зависимости от того, какой изотоп они имеют помимо основного»[26].

«Масса M^+ — это молекулярная масса анализируемого соединения. Соотношение изотопных пиков позволяет установить примерный элементный состав, а измерение точной массы M^+ с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения – точный элементный состав соединения. Относительная интенсивность пика M^+ позволяет сделать определенные предположения о его структуре и принадлежности анализируемого соединения к тому или иному классу»[17].

Анализируемое соединение может поступать в масс-спектр в ходе хроматографического разделения. Данный метод является одним из широко

используемых методов в органической химии. Хромато-масс-спектрометрия сочетает в себе функции хроматографии, то есть разделять смеси веществ, и масс-спектрометрии, дающей детальную информацию о молекулярной массе и структуре индивидуальных компонентов [35].

Хромато-масс-спектрометрия может быть как газовой, так и жидкостной. В первом случае подвижной средой является инертный газ-носитель, а неподвижной фазой – засыпанное внутрь трубки из инертного материала нанесенное на внутреннюю поверхность кварцевой трубки-капилляра твердое вещество, в зависимости от решаемых задач имеющее ту или иную химическую природу [22, 30].

Условия проведения ГХ-МС:

- атмосферное давление;
- температура от 250-300 °С (в некоторых случаях до 400 °С)
- диапазон измеряемых масс от 10 до 850 а.е.м.

В случае ЖК-МС подвижной средой является растворитель-носитель, в качестве которого выступают ацетонитрил, метанол, вода, смеси растворителей, а неподвижной фазой – трубка-капилляр, в которую забит SiO_2 или Al_2O_3 с развитой поверхностью, на которую привиты кремнийсодержащие соединения, в зависимости от решаемых задач, имеющие ту или иную химическую природу[35].

Возможности жидкостного хромато-масс-спектрометрии:

- диапазон измеряемых масс от 20 до 20000 а.е.м. и выше;
- программируемое изменение температуры хроматографической колонки до температуры кипения растворителя, обычно от 25 до 100 °С

1.6 ЯМР-спектроскопия

Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса основывается на измерении магнитных свойств атомных ядер. Спиновое квантовое число является фундаментальным свойством атомных ядер и определяет их поведение в магнитном поле, а также он может принимать значения 0, 1/2, 2/3, 1 и определяется числом протонов и нейтронов, которые являются составляющим ядра [37]. Блочная схема спектроскопии ЯМР представлена на рисунке 3.

Ядро может характеризоваться нулевым или ненулевым значением I , которое зависит от того, спарены в ядре спины этих частиц или нет.

«Ядра с четным числом нейтронов и протонов ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$) имеют суммарный спиновый момент $I = 0$. Ядра с нечетным количеством протонов и нейтронов обладают целочисленным спином ядра (например, $I = 1$ для $^{14}_7\text{N}$, ^2_1H). Наиболее пригодными для спектроскопии ЯМР органических соединений являются ядра изотопов с нечетной суммой нейтронов и протонов, имеющие суммарный спин ядра $I = 1/2$: ^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{17}_8\text{O}$ » [37].

Для определения структуры неизвестных веществ составляется эмпирически найденные корреляции между спектральными параметрами, химическим сдвигом и спин-спиновым взаимодействием, с одной стороны, и строением образца – с другой. В этом моменте ЯММ – очень хороший определитель, с помощью которого можно получить обширную информацию. Значение сдвига позволяет определить, в каком химическом окружении находится ядро, дающий резонансный сигнал, а интегрирование спектра – относительное количество присутствующих ядер. За счет спин-спинового взаимодействия появляется возможность определить положение ядер относительно друг друга, поскольку константа спин-спинового взаимодействия I зависит от числа и типа связей [5, 31].

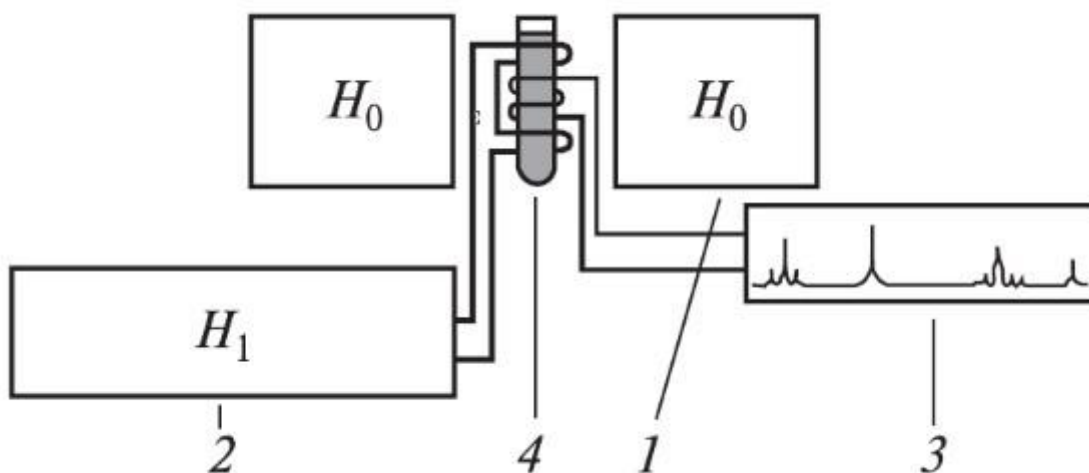


Рисунок 3 – принципиальная блочная схема ЯМР – спектроскопии
 1-сильный магнит; 2 – генератор радиочастотного излучения; 3 – регистратор резонанса; 4 – ампула с анализируемым веществом.

Ампула помещается между полюсами магнита 1, который создает переменное магнитное поле напряженностью H_0 , внутри катушки генератора 2, создающий переменное магнитное поле напряженностью H_1 , и быстро вращается с целью увеличения однородности поля. Для записи спектра ПМР достаточно 0,4 мл жидкого вещества или раствора вещества в подходящем растворе с концентрацией 0,2 моль/л. Так как раствор не должен иметь собственных протонов, используются дейтерированные растворители.

«Снятие спектра в режиме широкополосной «развязки» от протонов приводит к возникновению ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО), который позволяет не только подавить спин-спиновое взаимодействие ^{13}C - ^1H , но и существенно (до 3-х раз) увеличить интенсивность сигнала.

В то же время атомы углерода, не имеющие протонов (четверичные С-атомы. Иногда называют «узловые атомы углерода»), не показывают усиления за счет ЯЭО и всегда имеют низкую интенсивность. В общем, в спектроскопии ЯМР ^{13}C интегральные интенсивности сигналов не пропорциональны числу соответствующих атомов углерода»[40].

Общие правила интерпретации спектров ^{13}C :

- химические сдвиги зависят от гибридизации атома углерода, а также от электроотрицательности и меньшей степени от диамагнитной анизотропии;

- интенсивность сигналов четверичного атома углерода низкая;
- для спектров полезны уравнения аддитивности для замещенных соединений;
- на вид спектра влияет растворитель.

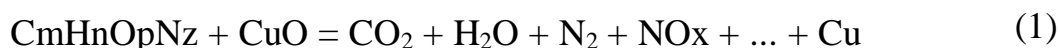
Для алкановых углеводородов начинают наблюдаться от ≈ 0 до 60 м.д. Алкилирование обычно смещает сигнал в слабое поле [26].

«Концевая NH₂-группа, связанная с алкильной цепочкой, смещает сдвиг атома С-1 влево примерно на 30 м.д., атома С-2 – влево на 11 м.д. и атома С-3 – вправо на 4 м.д. по сравнению с аналогичными сигналами алканов. N-алкилирование приводит к увеличению сдвига С-1 в слабые поля»[40].

1.7 Метод Дюма.

Метод Дюма позволяет определить содержание азота в органическом соединении. Это высокотемпературный процесс ($t > 900$ °С) разложения и испарение органического вещества в присутствии катализаторов, с последующим его высокотемпературным окислением кислородом оксидов металлов, главным образом меди, никеля, кобальта и других, или их смесей в токе диоксида углерода или инертного газа. Данный метод прост в использовании и автоматизирован, а также менее затратен по времени в сравнении с методом Кьельдаля [13,14].

В различных модификациях применяют добавление к току инертного газа особо чистого кислорода (уравнение 1):



Оксиды азота восстанавливаются за счет пропуска продуктов сгорания над металлической медью. Такие продукты сгорания, как углекислый газ, воду, оксиды серы, галогены и другие, поглощают сорбентами и измеряют выделившееся количество азота, например, объемметрическим методом.

Анализ может проводиться ручным методом или с использованием автоматических приборов. На рис.4 представлена принципиальная схема прибора для определения азота ручным методом.

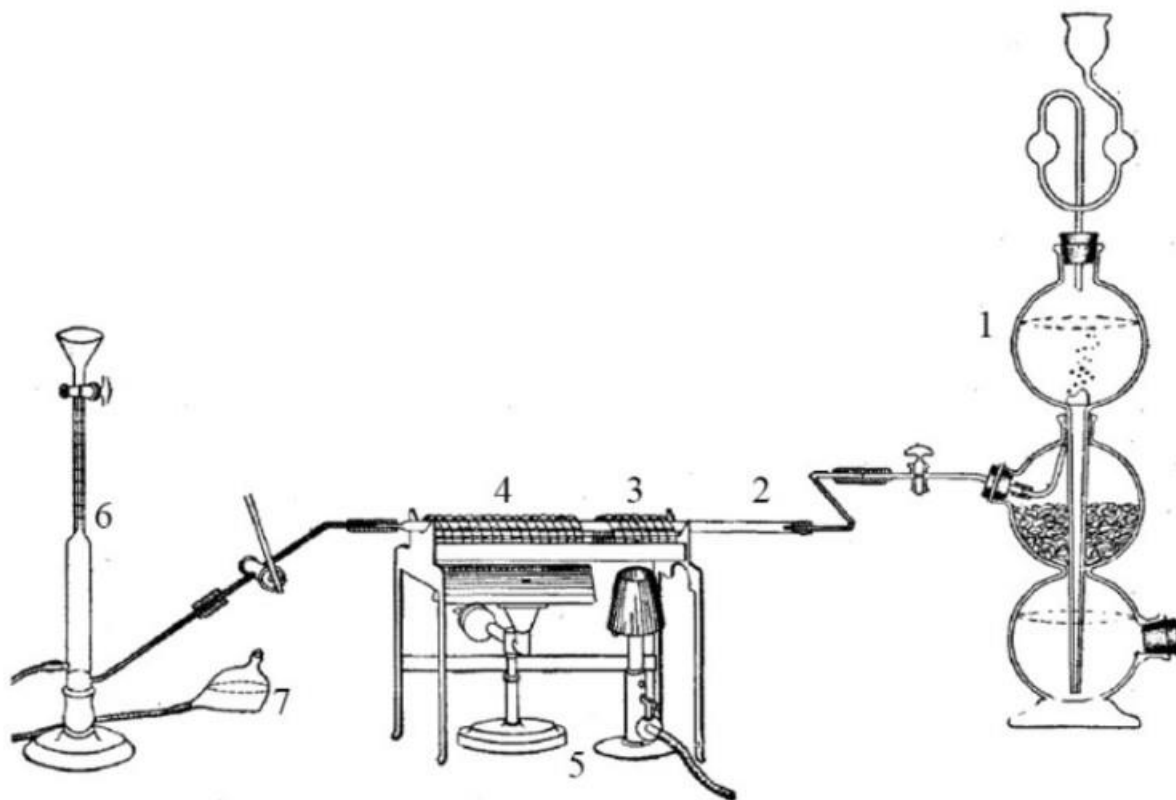
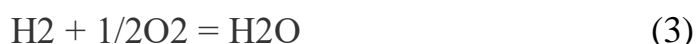


Рисунок 4 – Схема прибора для ручного определения азота по методу Дюма
1- источник углекислого газа; 2 – кварцевая трубка для сжигания; 3 – зона анализируемого образца; 4 – зона CuO и Cu; 5 – печь; 6 – микроазометр; 7 – уравнительный сосуд

Прибор вакуумируют и заполняют углекислым газом для полного вытеснения воздуха, после чего включают нагрев 3 и 4 зон. В зону 3 помещается анализируемое вещество. Продукты разложения за счет тока переносятся в микроазометр, нижняя часть которого заполнена щелочью, поглощающей диоксид углерода, воду и прочие продукты сгорания, кроме образца.

1.8 Аналитическое определение углерода и водорода

Для определения количества углерода и водорода используют реакции окисления, протекающие по уравнениям (2) и (3):



Массу полученных диоксида углерода и воды определяют весовым методом, для этого используют поглотители. Для углекислого газа – раствор гидроксида бария и известковой водой, натронной известью (смесь 83 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5 % NaOH и 12 % H_2O).

Вода поглощается безводным перхлоратом магния, который по интенсивности осушающего действия близок к оксиду фосфора (V), однако он имеет преимущество повторное использование после обезвоживания при температуре 200 °С в вакууме. Также в качестве поглотителя может использоваться, например, хлорид кальция.

Для сжигания малого количества исследуемого вещества без потерь газообразующих продуктов горения его смешивают с окислителем, после чего подвергают нагреванию. Для данного процесса нельзя использовать сильно активные окислители, так как затрудняется процесс улавливания. Например, при использовании хлората калия и нагревании смеси происходит вспышка, граничащая со взрывом. Поэтому крайне важно использовать малоактивные окислители, действующие лишь при значительном повышении температуры, что позволяет, изменяя температуру, регулировать скорость окисления органического вещества. Обычно в качестве такого окислителя используется оксид меди (II) [15].

Существуют макро- и микроаналитический методы определения углерода и водорода. Первый метод в свое время довел до совершенствования Ю. Либих, который заключается в следующем: исследуемое вещество не

смешивают с окислителем, а взвешивают в фарфоровой или платиновой лодочке, которую помещают в специальную трубку, в которой происходит процесс сжигания. Трубку заполнена зернистым оксидом меди, удерживаемый двумя маленькими спиральками, сделанными из свернутой медной сетки. Поверхность спиралек предварительно окислены. В противоположный конец вставляют более длинную спиральку так, чтобы между ней и слоем окислителя оставался промежуток длиннее фарфоровой лодочки. Затем трубка помещается в печь, в которой происходит сжигание вещества, и при помощи каучуковых пробок со вставленными в них стеклянными трубочками соединяют ее концы с предварительно взвешенными поглотительными приборами [20].

Микроаналитическое определение было осуществлено Преглем. По данному методу пары вещества окисляются за счет пропускания их в смеси с кислородом через нагретый до 750 °С слой смеси, состоящей из оксида меди и хромата свинца. Установка включает:

1. источник газа;
2. кварцевую трубку для сжигания, которая заполняется серебряной проволокой и универсальной окислительной средой;
3. поглотительные трубки.

Однако после был предложен «пиролитическое сожжение», которое более универсально и быстрее протекает, чем метод по Преглю. Суть метода заключается в том, что трубка не заполнена окислителем и сожжение происходит за счет газообразного кислорода, также и повышена температура зоны окисления. В данном методе сочетают большие скорости кислорода в небольшом контейнере, помещенном в зону разложения трубки для сожжения. Реакционноспособные газообразные продукты пиролиза на выходе из контейнера почти полностью окисляются избытком накаливаемого газообразного кислорода [20].

1.9 Газохроматографический метод

Газовая хроматография – это метод разделения, анализа веществ, который основывается на различной скорости их движения в стационарной фазе под воздействием подвижной фазы, которая находится в состоянии газа или пара – инертный газ. Неподвижная фаза – высокомолекулярная жидкость, закрепленная на пористый носитель или на стенки длинной капиллярной трубки [42, 21].

Принцип газовой хроматографии основан на различных взаимодействиях между анализируемым веществом и неподвижной фазой. Эти взаимодействия влияют на скорость прохождения молекул вещества через колонку, разделяя компоненты. По мере прохождения каждого компонента через колонку он улавливается и определяется на выходе хроматографа. На рисунке 5 представлена схема газового хроматографа.

Газовая хроматография широко используется в различных областях, включая анализ пищевых продуктов, фармацевтику, медицину, экологию, нефтехимию и многое другое. Газовая хроматография позволяет анализировать сложные смеси веществ с высокой точностью и чувствительностью.

Преимуществами газовой хроматографии являются высокая разделительная способность, скорость анализа, возможность работы с малыми объемами проб и наличие широкого спектра детекторов. Кроме того, метод относительно прост в использовании, а процесс анализа может быть автоматизирован.

В целом газовая хроматография — это мощный и широко распространенный метод анализа веществ, позволяющий получить точные данные о составе и содержании компонентов в различных образцах.

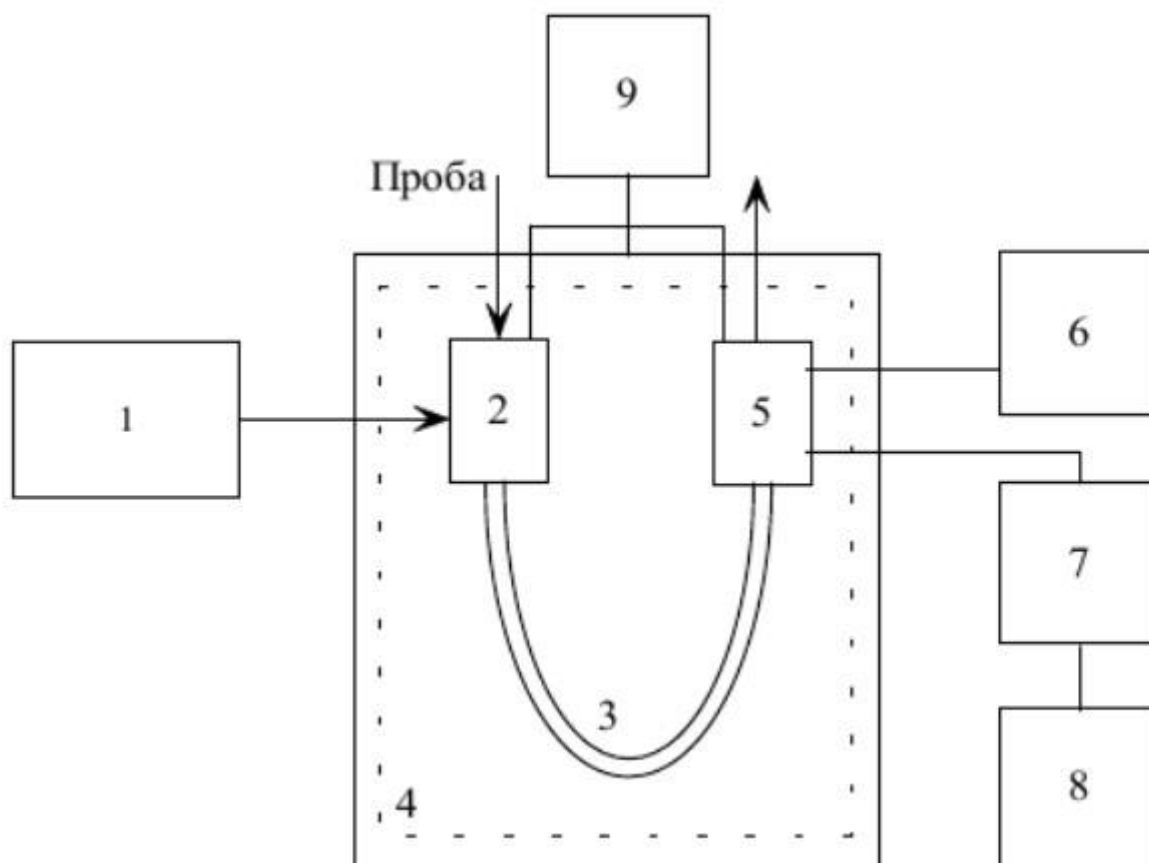


Рисунок 5 – Принципиальная схема газового хроматографа:
 1-система подготовки газов; 2 – система дозирования; 3 – колонка; 4 – система термостатирования; 5 – система детектирования; 6 – блок питания детектора; 7 – усилитель сигнала детектора; 8 – регистратор (самописец/компьютер); 9 – измерители режима хроматографа (расход газов, стабилизация температур и электрического питания детекторов)

Вывод: в данном разделе были рассмотрены методы синтеза аминов на основе карбонильных соединений, а также методы определения структуры органического вещества.

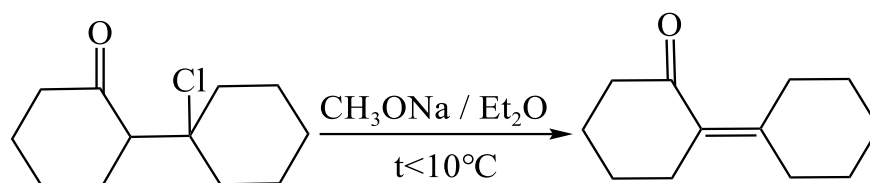
2. Результаты и их обсуждение

2.1. Синтез 2-циклогексилиденциклогексанона

Объектами исследования в данной работе были продукты синтеза азотосодержащих соединений на основе кетона Ризе и изучение их свойств, как ингибиторов коррозии.

Продуктами автоконденсации циклогексанона являются циклогексилиденциклогексанон-2 и циклогексенилциклогексанон-2. Кетон Ризе был получен реакцией элиминированием в β -хлоркетоне в присутствии Et_2O с метилатом натрия при пониженных температурах ($0-10^\circ\text{C}$).

Схема 14



Полученный кетон является белым кристаллическим веществом, неустойчиво к изомеризации при комнатной температуре и выше.

2.2 Кинетическое исследование изомеризации продуктов автоконденсации циклогексанона

Для определения условий синтеза 6-циклогесил-7-азабицикло[4.1.0]гептан было проведено кинетическое исследование изомеризации циклогексилиденциклогексанон-2 в циклогексенилциклогексанон-2. Как известно, изомеризация начинает происходить под воздействием температуры.

В качестве растворителя был подобран диметилцетамид, выдержанный на цеолитах, имеющий температуру кипения 165°C .

Кривая изменения концентрации кетона R представлена на рисунке 6. Из рисунка видно, что кетон R уменьшается во времени пропорционально образованию кетона W. Степень превращения кетона R составила 85,6 %.

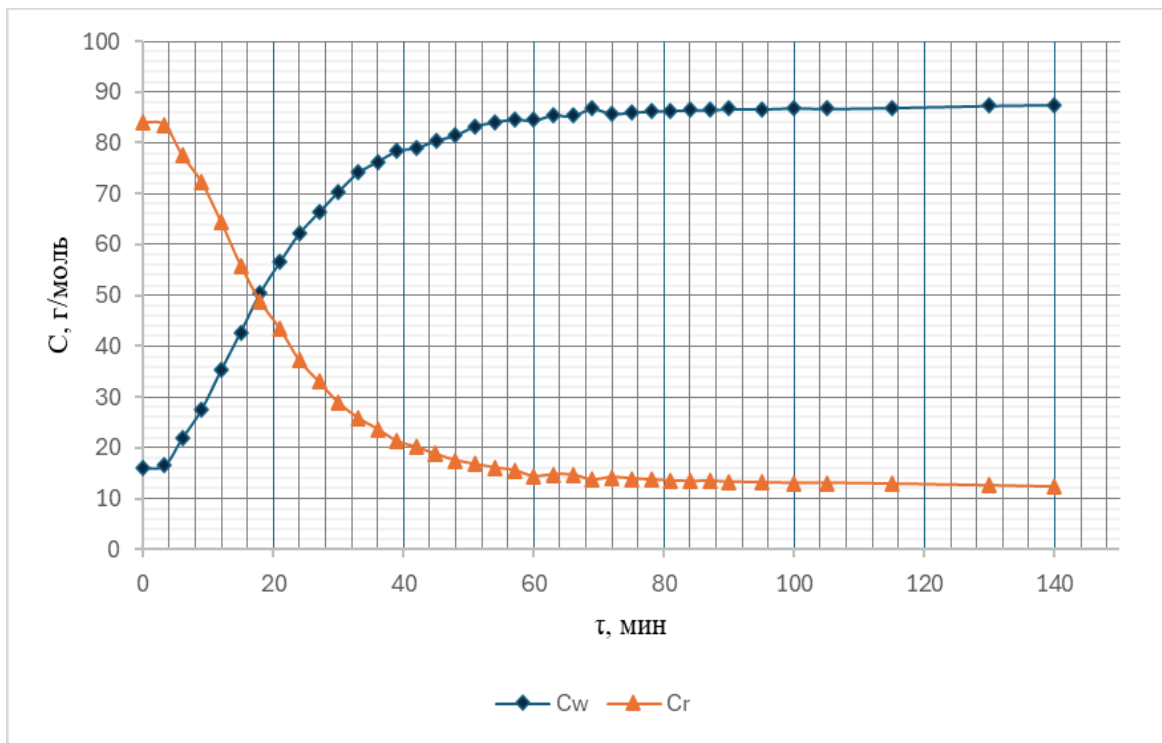


Рисунок 6 – график зависимости концентрации изомеров кетона R и кетона W от времени проведения реакции

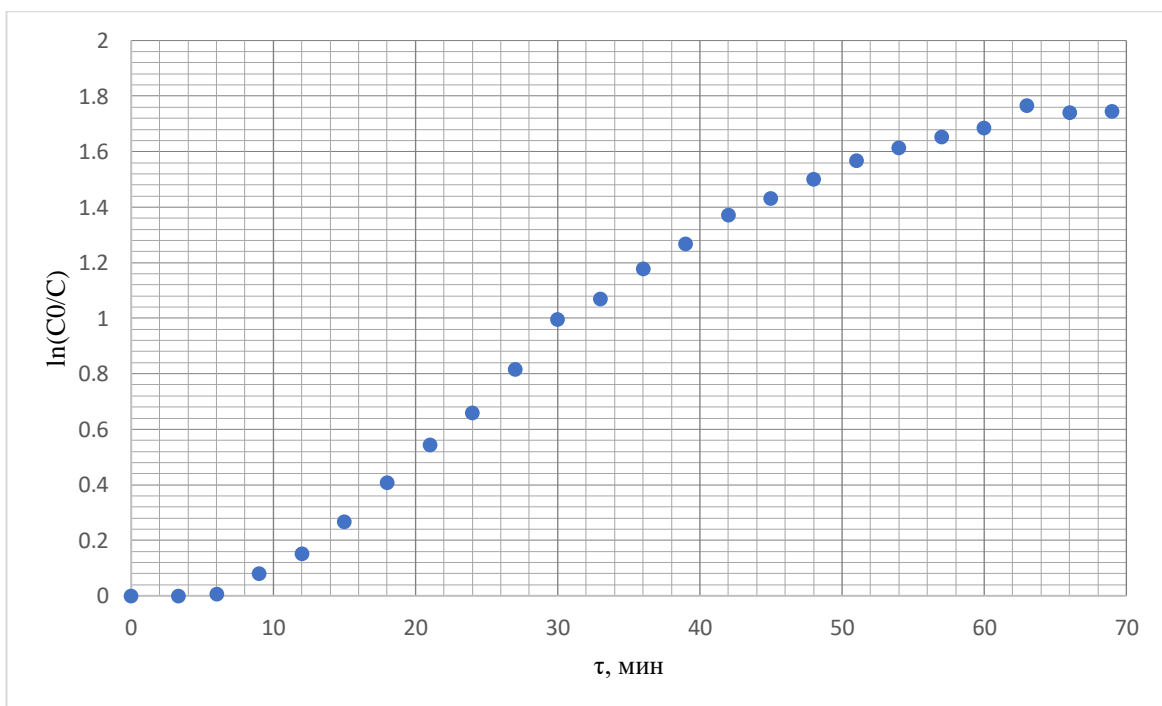


Рисунок 7 – график скорости реакции первого порядка

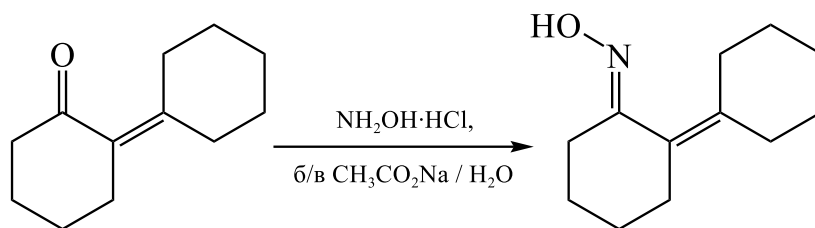
Из рисунка 7 константа скорости рассчитана как тангенс угла равный 0,0334 мин⁻¹.

По результатам данного исследования можно прийти к выводу, что реакция Лейкарта-Валлаха не подходит, так как в условиях этой реакции будет происходить изомеризация кетона R в кетон W.

2.3 Синтез 2-циклогексилиденциклогексоксима

В качестве промежуточного продукта в данном синтезе был получен оксим R, который вступает в реакцию восстановления алюмогидридом лития, вследствие чего образуется амин.

Схема 15



Строение полученного оксима было подтверждено спектроскопией ЯМР ¹³C и ПМР ¹H. На рисунках 8 и 9 представлены спектры для кетона W, на рисунках 10 и 11 – для кетона R.

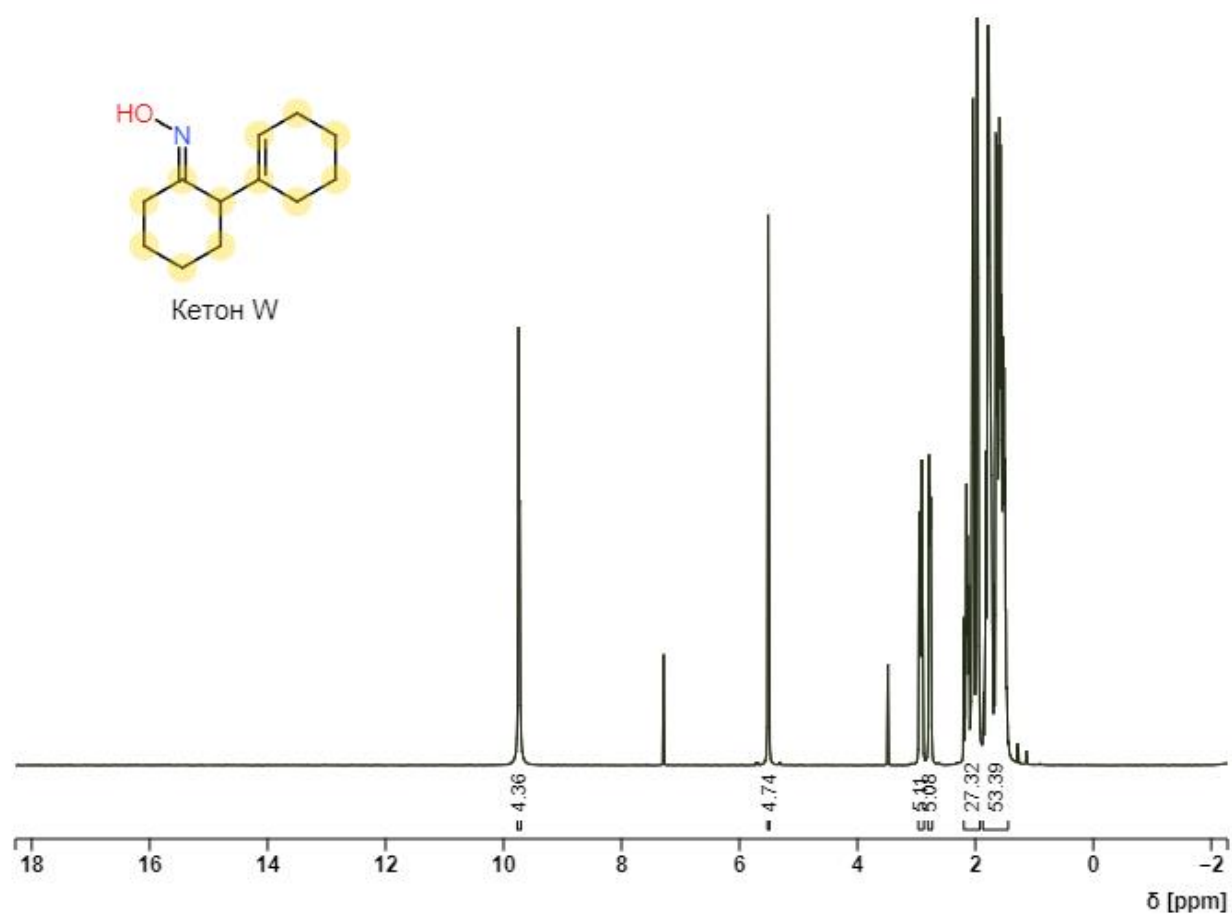


Рисунок 8 – Спектр ЯМР ^1H оксима W, 400 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 ,
внутренний стандарт – ТМС, 297 °С

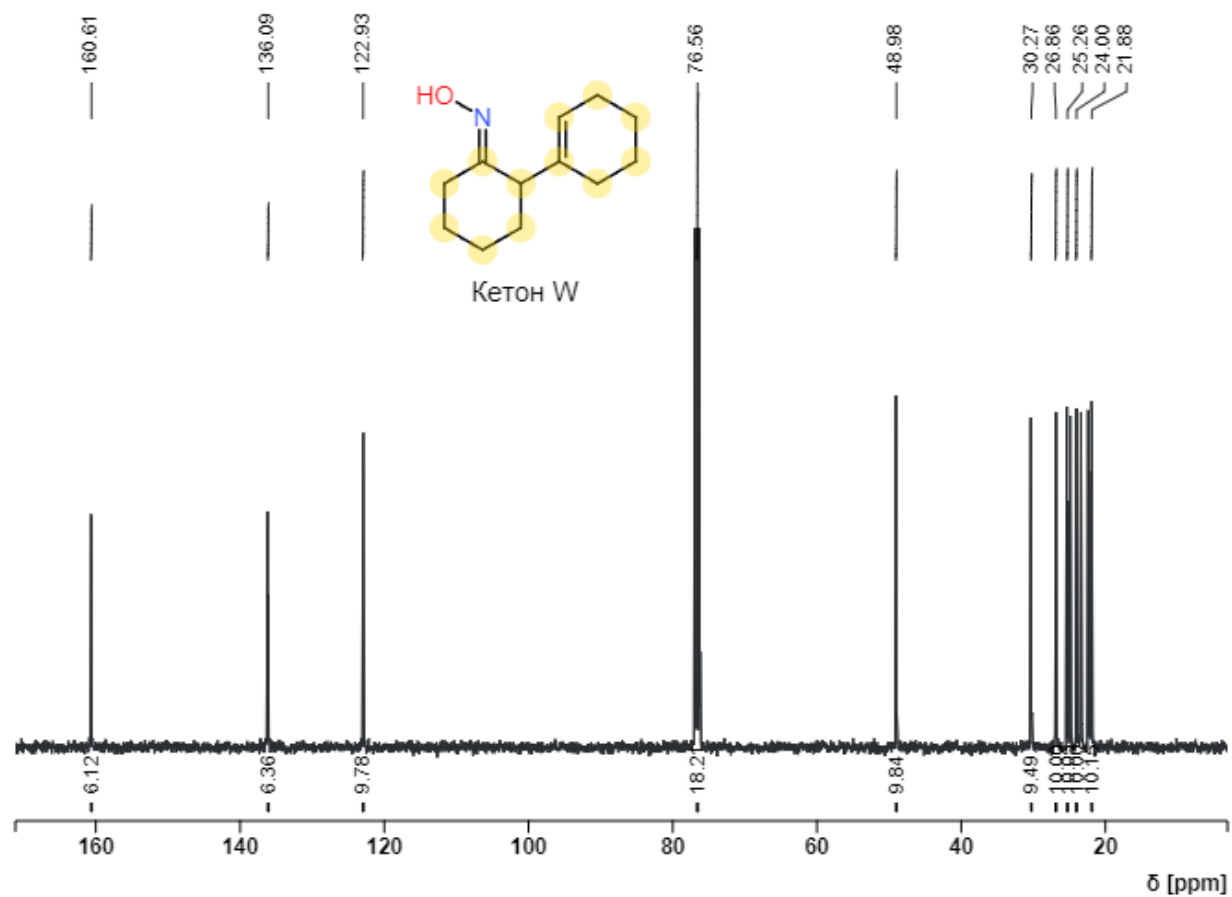


Рисунок 9 - Спектр ЯМР ^{13}C оксима W, 100 МГц, растворитель CDCl_3 , 297 °С

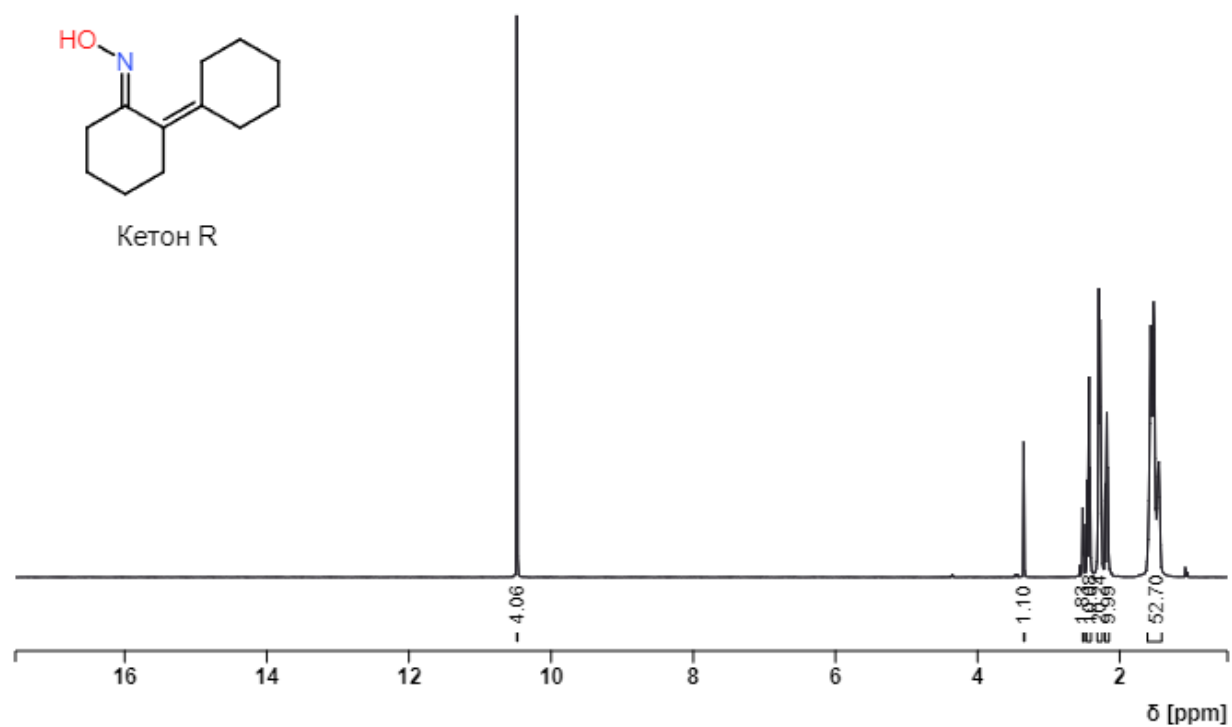


Рисунок 10 - Спектр ЯМР ^1H оксима R, 400 МГц, растворитель – DMSO , температура 297 °С

2-циклогексенилциклогексанон. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м.д.:

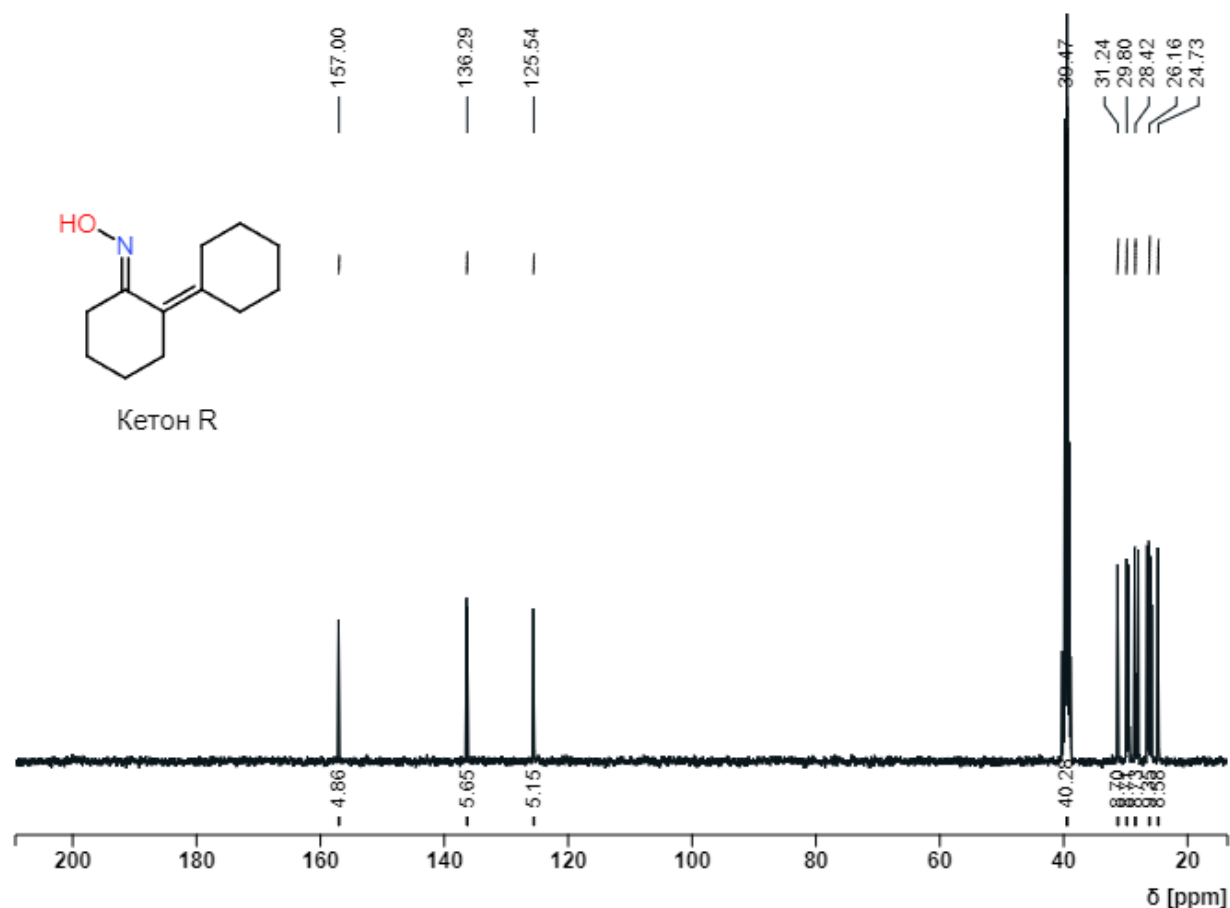


Рисунок 11 - Спектр ЯМР ^{13}C оксима R, 100 МГц, растворитель DMSO, 297 °C

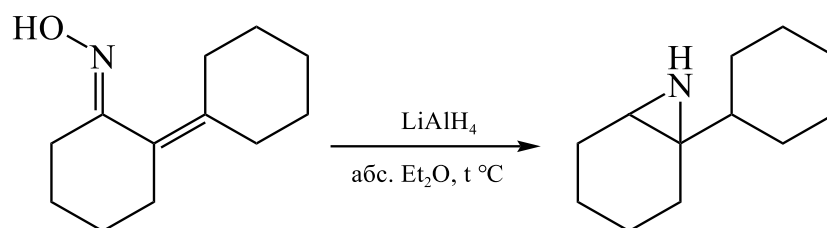
2-циклогексенилциклогексаноксим. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 5.54 м (1H, $\text{CH}_{(1)}$), 1.79-1.39 м (2H, $\text{CH}_2_{(9,8,1-3)}$), 1.86-2.26 м (2H, $\text{CH}_2_{(0,7,10)}$), 2.64-3.01 м (1H, CH_4). ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 160,61 C^5 , 136,09 C^6 , 122,93 C^{11} , 48,98 C^4 , 30,27 C^7 , 26,86 C^3 , 25,26 C^{1-2} , 24,00 C^0 , 21,88 C^{8-9} .

2-циклогексилиденциклогексаноксим. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.27-1.76 (2H, $\text{CH}_2_{(1-2,8-10)}$), 2.18 (2H, $\text{CH}_2_{(7,11)}$), 2.22-2.56 (2H, $\text{CH}_2_{(0,3)}$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, DMSO), δ , м. д.: 157,00 C^5 ; 136,29 C^4 ; 125,54 C^6 ; 31,24 C^3 , C^7 , C^{11} ; 29,80 C^2 , C^8 , C^{10} ; 28,42 C^0 ; 26,13 C^9 ; 24,73 C^8 .

2.4 Синтез 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана

Азотосодержащие соединения на основе непредельных кетонов синтезируются в условиях реакции Лейкарта-Валлаха, однако при повышенных условиях происходит изомеризация кетона Ризе в кетон Валлаха, что в данном процессе нежелательно. Для избежания данной ситуации используют процесс восстановления. Строение полученного продукта подтверждено методами масс-спектрологии и ЯМР-спектроскопии (рис.12)

Схема 16



По масс-спектру $M^+=179$ г/моль, $\text{C}=80,65\%$, $\text{H}=11,76\%$. По азотоопределителю $\text{N}=8,12\%$. Из полученных данных получили брутто-формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}$, которой соответствует $M=178$ г/моль, от куда следует, что один протон остается на NH-группе.

Предполагаемый механизм синтеза данного продукта связан с перегруппировкой Небера.

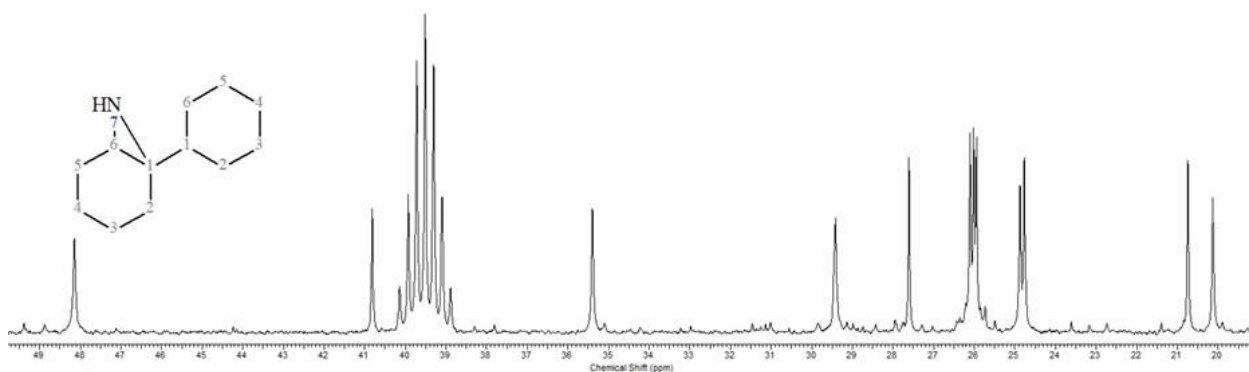


Рисунок 12 – Спектр ЯМР ^1H 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан

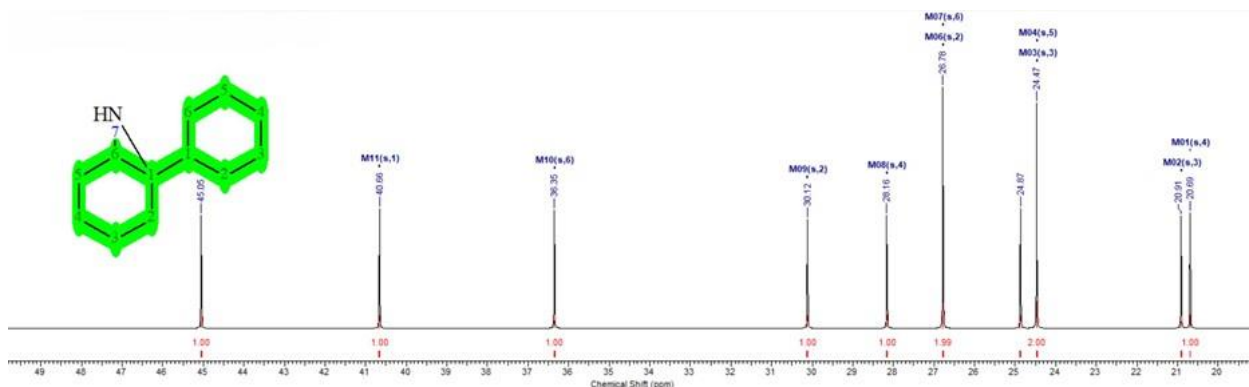


Рисунок 13 – Спектр ЯМР ^{13}C 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан

6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептан: ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 4,8 (1H, $\text{CH}_{(6)}$), 3,9.5 (2H, $\text{CH}_{2(5,2)}$), 3,5.45 (H1, $\text{CH}_{(1)}$), 2,9.4, 2,7.6, 2,6.0, 2,4.8, 2,0.8, 2,0.1(2H, CH_2). ЯМР ^{13}C (100 МГц, DMSO), δ , м. д.: 36.35 C^6 ; 40.66 C^1 ; 45.05 C^1 ; 30.12 C^2 ; 28.16 C^4 ; 26.78 C^6 , C^2 ; 24.47 C^5 , C^3 ; 20.91 C^3 ; 20.69 C^4

2.5 Азотосодержащие соединения, как ингибиторы коррозии

Авторы работы [13] изучали защитную способность аминов и их влияние на локальную депассивацию стали 08пс в водном электролите, содержащем 0,05 моль/л хлорида натрия. Опыт показал, что введение в электролит аминов ингибировало депассивацию стали, вплоть до полной защиты металла. Рост защитных свойств зависит от основности амина.

В работе [16] было выявлено, что исследованные амины на основе N,N-диэтил-N-[изоалкилоксикарбонилметил]-N-[нонифеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноатов и функционально замещенные четвертичные аммониевые соединения проявляют антикоррозионную активность в минерализованных водных углекислотных средах.

Согласно работе [23] вторичные и третичные амины справляются лучше с коррозионной защитой, чем первичные. С ростом гидрофобности молекул, характеризуемой логарифмом коэффициенты распределения амина в системе, октанол-вода, увеличивается и их защитная способность. С введением

карбосилатов в ингибиторы на основе летучих аминов увеличивается их защитное действие в газовой фазе. В которой содержится сероводород. Также летучий амин прочно адсорбируется на сульфидной поверхности стали, вследствие чего образуется плотный защитный барьер, который замедляет образование и рост трещин.

В данной работе проводилось исследование антикоррозийной активности 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана. Результаты представлены в таблице 1. Расчет велся по следующим формулам:

$$\Delta m = m_0 - m, \quad (I)$$

$$W = \Delta m / (S \cdot \tau), \quad (II)$$

$$\gamma = \frac{W_0}{W}, \quad (III)$$

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100. \quad (IV)$$

Таблица 1 – зависимость антикоррозийных характеристик

Образец	S, 10 ⁻⁴ , м ²	τ, ч	Масса, m ₀ , г	Масса, m, г	Δm, г	Масса ингибитора, г	Скорость коррозии, г/ч	γ	Z, %
Холостой	18,93	6	8,81303	8,62314	0,1899	-	16,7182	-	-
Озириди н	18,62	6	8,83275	8,80723	0,0058	0,16	0,5192	32,20	96,89
ing	18,27	6	8,53493	8,53301	0,0019	0,16	0,1752	95,44	98,95

По полученным результатам можно сделать вывод, что данный амин проявляет хорошие антикоррозийные свойства в кислой среде.

3 Экспериментальная часть

3.1 Методика синтеза 2-циклогексилиденциклогексанона

В колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и термометром, загрузили раствор 2-(1-хлорциклогексил)циклогексан-1-он. Колбу с раствором поместили в емкость со снегом для поддержания температуры в интервале от 0 до 10 °С. Затем в колбу по каплям добавили метилат натрия (3,20 г (0,1391 моль) в 63 г CH₃OH). Реакция проводилась при постоянном перемешивании. По окончании процесса удалили образовавшийся белый осадок экстракцией. Экстракт промыли DMF. Провели осушку раствора сульфатом натрия. Затем провели разделение кетона от растворителя на роторно-пленочном аппарате при температуре 35 °С и последующем повышении до 55 °С. Закристаллизовавшийся кетон пропустили через вакуумный фильтр, после чего фильтрат высушили. Выход продукта составил 86 %.

3.2 Кинетическое исследование изомеризации 2-циклогексилиденциклогексанона

В трехголовую колбу емкостью 50 мл влили 10 мл диметилцетамида и поставили в термостат на силиконе на 15 мин, затем добавили навеску 0,1670 г кетона R и запустили секундомер. Температура в термостате была 150 °С. Отбор пробы проводился каждые 3 минуты. Состав смеси определялся газохроматографическим методом.

Синтез вели до прекращения изменения кетона R в реакционной смеси.

Газохроматографический анализ смеси дианона проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором; газ-носитель – гелий. Использовалась насадочная колонка длиной 1 м, заполненная полиэтиленгликогелем 20000 на полисорбе-1. Температура

испарителя 200 °С, детектора – 200 °С, колонки – 195 °С. Время анализа составляло 6 минут.

3.3. Методика синтеза 2-циклогексилиденциклогексоксима

В стакане на 100 мл растворили навеску 17,09 г (0,1 моль) оксима Ризе в 65 мл EtOH. Во втором стакане на 100 мл растворили навеску 10,841 г гидроксиламина солянокислого и навеску 6,23 г безводного ацетилата натрия в 33 мл дистиллированной воды. Для полного растворения подвергли растворы малому нагреву. После растворения объединила оба раствора в конической колбе и оставили на сутки.

По окончании времени реакционную смесь убрали в морозильную камеру для улучшения кристаллизации. Затем пропустили через фильтр.

По этой же методике получили кетон W.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C были получены на приборе Bruker AM-300 (400 и 100 МГц) в CDCl₃.

3.4 Методика восстановления 2-циклогексилиденциклогексоксима

В трехголовую колбу, снабженную магнитной мешалкой и термометром, на 500 мл растворили навеску 17,38 г (0,0899 моль) оксима R в 120 мл абс. диэтиловом эфире. Затем в течение 5 часов при постоянном перемешивании добавляли по каплям суспензию, состоящую из навески 10,3 г (0,271 моль) алюмогидрида лития и 100 мл абс. эфира. Температура процесса выдерживалась в интервале от 0 до 10 °С. По окончании колбу выдерживали при постоянном перемешивании и при комнатной температуре 42 часа. Затем к колбе присоединили обратный холодильник и поставили на плитку кипятиться в течение 3-х часов.

Разложение алюмогидрида проводилось по обыкновенной методике, согласно которой добавляется по каплям дистиллированная вода и 15 %-ный

раствор едкого натра в определенной последовательности и количестве, где на $n\text{LiAlH}_4$ приходится $n\text{H}_2\text{O}$; $n\text{NaOH}$; $3n\text{H}_2\text{O}$.

Продукт извлекался из эфирного фильтрата тремя экстракциями по 30 мл соляной кислоты в соотношении 1 : 4, если соотношение изменить, то кислота начнет взаимодействовать с оксимом. После экстракции большая часть непрореагировавшего оксима осталась в органическом слое.

Водный слой нейтрализовали 20 % раствором едкого натра до получения $\text{pH} = 6$. Раствор помутнел, после чего его экстрагировали МТВЕ для удаления остатков оксима. При $\text{pH} = 8$ был извлечен побочный продукт тремя экстракциями МТВЕ. Экстракт осушили над карбонатом калия. Затем удалили растворитель на роторно-пленочном испарителе при температурах 35 и 110 °С.

Реакция проводилась до полного удаления оксима R, который определяли газохроматографическим методом.

Газохроматографический анализ полученного продукта проводился на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором; газ-носитель – гелий.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были получены на приборе Bruker AM-300 (400 и 100 МГц) в CDCl_3 .

3.5 Методика коррозионного испытания 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана

Для проведения испытания подготовили индикатор и коррозионную среду. В качестве индикатора служила ст.20, которую отшлифовали до зеркального блеска, для удаления загрязнений. В качестве коррозионной среды выступала 1 М соляная кислота.

В колбу на 2000 мл влили 170 мл концентрированной соляной кислоты и довели до метки дистиллированной водой. Затем отмерили мерным цилиндром 40 мл и влили в виолу. В одну виолу добавили навеску 0,16 г 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана, вторая виола служила холостой.

Одновременно загрузили в термостат, нагретый до 60 °С. Обезжирили индикаторы и взвесили. Погрузили индикаторы в соляную кислоту, предварительно присоединив их к пропиленовой нити, и запустили таймер на 6 часов. По окончании времени достали индикаторы, тщательно промыли проточной водой и осушили. После чего обезжирили и взвесили.

Вывод: в данном разделе были представлены такие методики, как для синтеза 2-циклогексиденциклогексанона, для кинетического исследования изомеризации 2-циклогексиденциклогексанона в 2-циклогексенилциклогексанон, для синтеза 2-циклогексиденциклогексаноксима, для восстановления 2-циклогексиденциклогексаноксима, для коррозионного испытания 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептана.

Заключение

В данной выпускной квалификационной работе был рассмотрен синтез азотосодержащих соединений из непредельного карбонильного соединения. Было определено, что основными способами получения аминов из кетонов, с сохранением двойной связи $C=C$ являются метод Лейкарта-Валлаха и восстановительное аминирование.

Также было выявлено экспериментальным путем, что изомеризация кетона R в кетон W происходит при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, имея константу скорости $0,0334\text{ мин}^{-1}$, следовательно был выбран второй метод для синтеза амина из кетона Ризе.

Структура экспериментально полученного амина определили такими методами как ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и метод Дюма. Результаты которых показали, что брутто-формула $C_{12}H_{21}N$, атом азота связан с двумя атомами углерода, что соответствует 6-циклогексил-7-азабицикло[4.1.0]гептану.

Также было проведено коррозионное испытание на свойства защитной способности полученного соединения по отношению к металлу в коррозионной среде, по результатам которого можно сделать вывод, что за счет содержания бициклической группы, которая служит гидрофобным фрагментом поверхностно-активных веществ, продукты автоконденсации циклогексанона могут быть использованы в производстве ингибиторов коррозии.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Arruje Hameed, Sadia Javed, Razia Noreen, Tayyaba Huma, Sarosh Iqbal, Huma Umbreen, Tahsin Gulzar and Tahir Farooq Facile and Green Synthesis of Saturated Cyclic Amines. *Molecules* 22(100): 1691/- 2017.
2. Calvin A. Duehler, Donald E. Pearson. *Survey of organic syntheses*, New York, 1970, vol. 1.
3. Eschweiler, W. Ersatz von an Stickstoff Gebundenen Wasserstoffatomen Durch Die Methylgruppe Mit Hilfe von Formaldehyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. - 1905, № 38 (1), 880-882 с.
4. Eshmamatova, Nodira & Rajabov, Yusufboy & Akbarov, Khamdam. (2018). ANTICORROSION INHIBITORS BASED ON AMINE-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS FOR THE OIL AND GAS INDUSTRY. 10.13140/RG.2.2.34717.26088.
5. Norman S. Bhacca, Duuley H. Williams. *Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry*. – 1964.
6. Rita J. Varma, Bhaskar G. Gaikwad, Sunita R. Deshpande. Preparation of optically active amines from oximes: Yeast catalyzed selective reduction. *BioChemistry*. – 2010.
7. Simona Guerrini, Silvia Mangani, Lisa Granchi, Massimo Vincenzini Biogenic Amine Production by *Oenococcus oeni*
8. Wail Al Zoubi, Saad Goma Mohamed, Abbas Ali Salih Al-Hamdani, Agastya Prastita Mahendradhany and Young Gun Ko. Acyclic and cyclic imines and their metal complexes: recent progress in biomaterials and corrosion applications // journal: *RSC Advances*. – 2018.
9. Z. Mirjafary, M. Abdoli, H. Saeidian, A. Kakanejadifard and M. Farnia. Review on synthesis of acyclic and cyclic oxime ethers. *RSC Adv.*, 2016
10. Абеле Э., Абеле Р., Лукевиц Э. Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами: химия гетероциклических соединений. 2007. №4. 483-504 с.

11. Афанасьев О. И. Реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода: дис. канд. хим. наук -02.00.03 – 2018
12. Беляцкий В. Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. Пособие / В. Н. Беляцкий. – Минск: БГМУ, 2015. – 40 с.
13. Борисов Д.Н. Четвертичные аммониевые соединения на основе нефтехимического сырья: α -олефинов и оксиэтилированных нонилфенолов; дис. Канд. Наук. – 02.00.13.-2008.
14. Глушков А. В., Толстиков Г. А. Хиральные 1,3,2-оксазаборолидины в асимметрическом синтезе: последние достижения // Рос. Хим. обзоры. – т.73. – в.6. – 2004. – 581-608 с.
15. Голубков Ю.В., Голубкова Г.Н. Обнаружение органических веществ // Хим. ж. 2010. №10
16. Гончарова О.А. Защита металлов от коррозии летучими аминами и композициями на их основе; дис. Канд. Наук. – 05.17.03. – 2010.
17. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
18. Джемилев М., Селимов А. Ф., Толстиков А. Г. Каталитический синтез ненасыщенных третичных аминов // Рос. хим. вестник. – т.29. – в.2. – 1980. – 263-266 с.
19. Дядченко П. В., Трушков В. И, Брусова П. Г. Синтетические методы органической химии
20. Знойко А.С., Тихомирова В.Т., Майзлиш Е.В., Шапошников П.Г. Методы анализа продуктов органического синтеза: учеб. пособие Хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2018.- 151 с.
21. Илларионова, Е. А. Газовая хроматография. Теоретические основы метода : учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский ; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. –Иркутск : ИГМУ, 2018 – 52 с.

22. Ильиных Е. С. Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие / Е. С. Ильиных, Д. Г. Ким. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 63 с.
23. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Коррозия: материалы, защита, 2010. № 4. С. 13.
24. Клюев В. М., Хиндекель Л. М., Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов // Усп .хим., - 1980. – т.49. – Вып.1. – С.28-53.
25. Ленкова А. О. Реакция дианионов дикарбоновых кислот и оксимов с алкилгалогенидами, алкилгипохлоритами и алкилнитритами: дис. Канд. Наук. – 02.00.03. – 2019.
26. Леонова М.В., Климошкин Ю.Н. Методы восстановления в органическом синтезе: учебно-методическое пособие./ М.В. Леонова, Ю.Н. Климошкин – Самара, Самар. Гос. Техн. Ун-т. 2014. – 111с.
27. Манькова П. А. Синтез и свойства винициальных диаминов каркасного строения: дис. канд. хим. наук. – 1.4.3 – 2023
28. Меллер Ю. Сравнение методов анализа азота и белка в пищевых продуктах и кормах. <https://clck.ru/3AMRpp> (дата обращения 05.04.2024)
29. Определение азота методом Дюма. <https://clck.ru/3AMQTh> (дата обращения: 05.04.2024)
30. Охманова О.Е. Получение бензгидриламинов с использованием реакции Риттера, - дис. канд. Наук – 19.04.01. – 2016.
31. Перч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Перч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.: ил. – (Методы в химии)
32. Писарева В. С., Глухов П. А., Хмелевская Е. И. Влияние модифицирующих добавок на защитный эффект ингибирующих композиций на основе масла под // Баш. хим. ж. 2012. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-modifitsiruyuschih-dobavok-na-zaschitnyu-effekt-ingibiruyuschih-kompozitsiy-na-osnove-masla-pod> (дата обращения: 14.05.2024).

33. Производство амидов или лактамов из оксимов. Патент США №: 2721199, опуб. 18.10.1955
34. Резников В. А. Химия азотосодержащих органических соединений: Учеб. Пособие/ Новосиб. гос. Ун-т. Новосибирск, 2006. 130 с.
35. Родинова М.В., Казанского А.Б., Мельникова Н.Н. Реакции и методы исследования органических соединений / В.М. Родинова, Б.А. Казанского, Н.Н. Мельникова — Москва: Научно-техническое издательство химической литературы, 1954 — 313 с.
36. С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, «Автоконденсация циклических кетонов» // Усп. хим., 39:7 (1970), 1173–1189; Russian Chem. Reviews, 39:7 (1970), 553–561
37. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. https://portal.tpu.ru/SHARED/e/EAK/Education/Tab2/text_Пчасть_краснокутска.я.pdf (дата обращения 08.05.2024)
38. Способ получения антикоррозионной композиции. Патент РФ №: 2227176, опуб. 20.04.2004
39. Тарасевич А. В., Козлов Г. Н. Восстановительное аминирование кислосодержащих органических соединений // Усп.хим., - 1998. – т.68. – в.1. - с.61-79.
40. Травень В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т./ В.Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – ISBN 5-94628-068-6
41. Тыжигирова В.В. Анализ органических соединений из классов аминов: учебное пособие / В. В. Тыжигирова; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2017. – 34 с.
42. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000 – 156 с.