

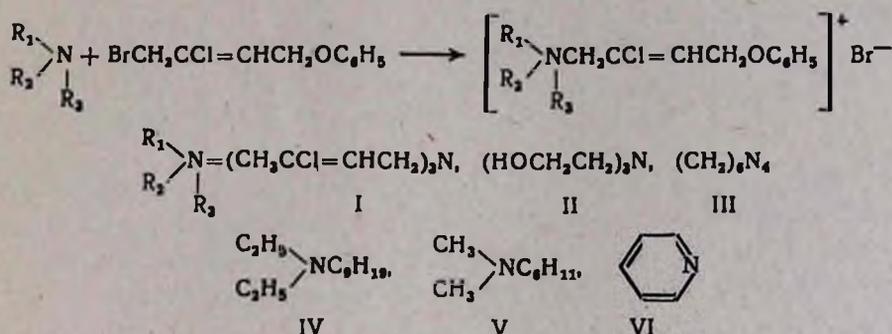
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ХЛОР-4-ФЕНОКСИ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Т. Р. МЕЛИКЯН, Д. Г. РАФАЕЛЯН, Ж. А. КАЗАРЯН,  
С. С. АВАГЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 XII 1984

С целью получения новых и более доступных ингибиторов кислотной коррозии нами синтезированы с высокими выходами некоторые четвертичные аммониевые соли—продукты алкилирования третичных аминов 1-бром-2-хлор-4-фенокси-2-бутеном.



Синтез 1-бром-2-хлор-4-фенокси-2-бутена осуществлен известным способом [1]. Исходные третичные амины являются доступными многотоннажными продуктами или получаются из отходов производства.

Гравиметрическим и электрохимическим методами изучены ингибирующие свойства синтезированных соединений.

Гравиметрические исследования проводились в 14% соляной кислоте при 100°, концентрации ингибитора 1%, на стали марки Ст. 45. Определены скорость коррозии, ингибиторный эффект и степень защиты. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Результаты гравиметрических исследований четвертичных аммониевых солей I—VI

| Соединение     | Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч | Ингибиторный эффект, γ | Степень защиты, % |
|----------------|--|------------------------|-------------------|
| Без ингибитора | 2020                                   | —                      | —                 |
| I              | 6,2                                    | 325,8                  | 99,69             |
| II             | 10,1                                   | 200,0                  | 99,50             |
| III            | 18,2                                   | 110,9                  | 99,10             |
| IV             | 19,5                                   | 103,6                  | 99,03             |
| V              | 20,7                                   | 97,6                   | 98,97             |
| VI             | 28,5                                   | 76,9                   | 98,59             |

Как видно из данных табл. 1, все синтезированные четвертичные аммониевые соли являются эффективными высокотемпературными ингибиторами кислотной коррозии. Более выраженными защитными свойствами обладает бромистый N,N,N-три(3-хлор-2-бутенил)-2-хлор-4-фенокси-2-бутениламмоний (I), уменьшающий скорость коррозии в 325,8 раз.

Соединения I—III исследованы также электрохимическим методом с целью определения влияния их на степень защиты анодных и катодных процессов (рис., табл. 2).

Таблица 2

Результаты электрохимических исследований в 14% соляной кислоте, при 20°, поляризации 0,15 В, концентрации ингибитора 0,5%

| Соединение     | Плотность тока, $\text{мА/см}^2$ |         | Ингибиторный эффект |         | Степень защиты, % |         |
|----------------|----------------------------------|---------|---------------------|---------|-------------------|---------|
|                | катодный                         | анодный | катодный            | анодный | катодный          | анодный |
| Без ингибитора | 8,49                             | 9,20    | —                   | —       | —                 | —       |
| I              | 0,30                             | 0,86    | 28,3                | 10,7    | 96,4              | 90,6    |
| II             | 0,46                             | 1,11    | 18,4                | 8,0     | 94,5              | 87,5    |
| III            | 0,62                             | 1,20    | 13,5                | 7,7     | 92,6              | 86,9    |

Как видно из полученных данных, исследованные вещества являются ингибиторами смешанного типа с преобладанием катодного торможения. Наибольшую ингибирующую активность проявляет соединение I, обеспечивающее защиту катодного процесса на 96,4%.

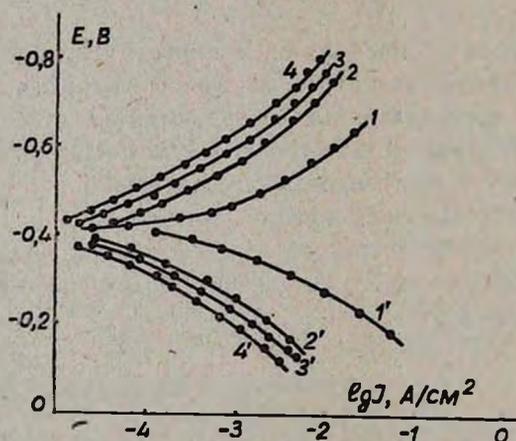


Рис. Катодные (без штрихов) и анодные (со штрихом) поляризационные кривые Ст. 45 в 14% соляной кислоте при 20°C, концентрации ингибитора 0,5%. 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соед. III, 3, 3' — соед. II, 4, 4' — соед. I.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Синтез 2-хлор-4-фенокси-2-бутениламмонийбромидов (I—VI). Смесь эквимольных количеств третичного амина и 1-бром-2-хлор-4-фенокси-

2-бутена в 20 мл абс. эфира перемешивают при комнатной температуре 4—5 ч. Фильтрованием отделяют кристаллы, растворяют в абс. этаноле, осаждают абс. эфиром и высушивают (табл. 3). В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются характерные полосы поглощения,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1500, 1600, 3040—3070 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2600—2800 (солевой эффект).

Электрохимические измерения проводили на электроде из стали марки Ст. 45 в 14% растворе соляной кислоты. Рабочая поверхность—торец цилиндрического стержня площадью 0,28  $\text{см}^2$ . Нерабочую часть изолируют фторопластом. Электрод обрабатывают наждачной шкуркой 0, ацетоном и окисью магния. Ингибитор вводят в раствор соляной кислоты в количестве 0,5%. Катодные и анодные поляризационные кривые снимают при 20° на потенциостате П-5848 в потенциодинамическом режиме (60 мВ/мин) без перемешивания, в трехэлектродной стеклянной ячейке. Электрод сравнения—хлорсеребряный ЭВЛ—ІМІ, вспомогательный—платиновый.

Таблица 3

2-Хлор-4-феноксп-2-бутениламмонийбромиды

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % |       | Вычислено, % |       |
|------------|----------|------------|------------|-------|--------------|-------|
|            |          |            | N          | Br    | N            | Br    |
| I          | 95,7     | гигр.      | 2,55       | 14,89 | 2,63         | 15,04 |
| II         | 92,5     | гигр.      | 3,28       | 19,25 | 3,41         | 19,49 |
| III        | 93,1     | 122        | 13,79      | 19,74 | 13,95        | 19,92 |
| IV         | 88,3     | 85         | 2,95       | 17,15 | 3,04         | 17,37 |
| V          | 90,4     | гигр.      | 3,48       | 20,36 | 3,60         | 20,59 |
| VI         | 91,3     | 115        | 4,13       | 24,18 | 4,26         | 24,35 |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Бабаханян, Г. А. Худавердян, В. О. Бабалян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 36, 131 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 725—727 (1985 г.)

УДК 547.816 : 818.1+736

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ 2-АМИНО-5,5-ДИМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРО-7Н-ТИЕНО/2,3-с/ПИРАН-(ТИОПИРАН)-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Ш. ОГАНИСЯН, Г. О. ГРИГОРЯН, Г. М. АВETИСЯН и А. С. НОРАВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Известно, что 2-амино-3-карбэтокситиофены в обычных условиях не вступают в реакции аминолиза или гидразиолиза [1]. С целью