C 58,71; H 10,09; P 9,48; $\overline{Cl}$ 10,85. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1610 (α,β-дв. св.), 1660 (β,γ-дв. св.). Из водной части высаливанием получено обратно 1,3 *г* (33,3%) исходной аммониевой соли. Найдено %: $\overline{Cl}$ 14,05. $C_{10}H_{18}NCl_3$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 13,73.

Взаимодействие трибутилфосфина с йодистым диэтилметил-(γ-винилпропаргил)аммонием. Смесь 5 *г* (0,025 моля) трибутилфосфина и 7 *г* (0,025 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 55—60° 2 *ч*. Затем смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегнали. Получено 0,4 *г* (18,4%) диэтилметиламина с т. пл. пикрата 182—183°, не дающего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме получено обратно 2,3 *г* (46%) непрореагировавшего трибутилфосфина с т. кип. 98—100°/10 *мм*. Остаток в реакционной колбе промыли водой, отделили водный слой от осадка. Осадок растворили в хлористом метилене, высушили сульфатом магния и после отгонки растворителя высушили в вакууме. Получено 2,3 *г* (24%) йодистого трибутил-(γ-винилпропаргил)фосфония. Найдено %: C 52,00; H 7,94. $C_{17}H_{32}PI$. Вычислено %: C 51,77; H 8,11. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1610 (C=C сопр.), 2250 (C≡C). В процессе реакции образовалось 4,1 *г* смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Hellmann, O. Schumacher* — Ann., 1961, vol. 640, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 459—462 (1986 г.)

УДК 547.333.4+620.197.3

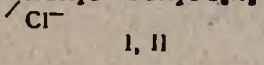
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ

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

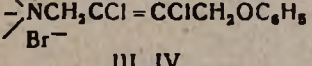
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 21 02 1986

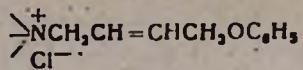
Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие 4-феноксн-2-хлор-2-бутенильную группу, являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии [1]. С целью исследования зависимости защитных свойств от строения синтезированы новые четвертичные аммониевые соединения I—VI с различными β,γ-непредельными группами.



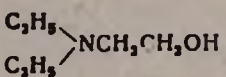
I, II



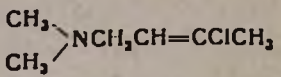
III, IV



V, VI

где 

(I, III, V)



(II, IV, VI)

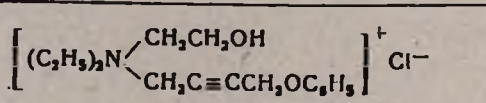
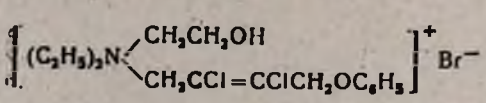
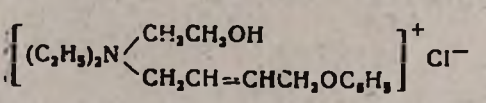
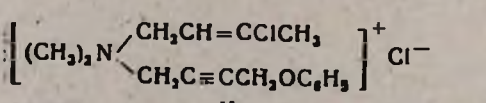
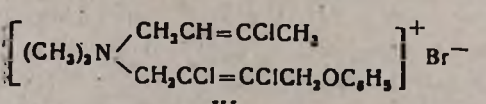
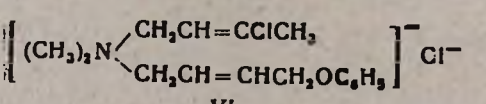
Синтез солей I—VI осуществлен алкилированием третичных аминов соответствующими непредельными галогенидами.

Гравиметрическим и электрохимическим методами изучены ингибирующие свойства синтезированных соединений I—VI.

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

Таблица 1

Результаты гравиметрических исследований четвертичных аммониевых солей I—VI

Соль	Скорость коррозии, $г/м^2ч$	Ингибиторный эффект	Степень защиты, %
 I	22	93,1	98,92
 III	34	60,2	98,30
 V	78	26,2	96,2
 II	19	108	99,0
 IV	44	46,5	97,8
 VI	80	25	96,1
Без ингибитора	2050		

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что все исследованные четвертичные аммониевые соли обладают выраженными защитными свойствами со степенью защиты 96,1—99%. Как и следовало ожидать, существует определенная зависимость между строением и ингибирующими свойствами исследуемых соединений. Менее эффективны в качестве ингибиторов кислотной коррозии соединения, содержащие 4-фенокси-2-бутенильную группу (V, VI). Замена атомов водорода двойной связи на атомы хлора приводит к повышению защитных свойств (III, IV), что, по-видимому, объясняется экранизирующим влиянием заместителей, препятствующих приближению ионов водорода к поверхности металла. Значительное увеличение ингибирующих свойств наблюдается также при переходе от четвертичных аммониевых солей с 2-бутенильной группой (III—VI) к аналогичным солям с 2-бутинильной группой (I, II). Добавка 1% соединений I и II к 14% раствору соляной кислоты при 100° снижает скорость коррозии в 93 и 108 раз, соответственно. Большую эффективность этих соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии можно объяснить взаимодействием π-электронов тройной связи с поверхностью металла.

С целью изучения влияния синтезированных соединений на степень торможения катодного и анодного процессов были сняты поляризационные кривые в 14% соляной кислоте на потенциостате ПП-5848 при 20° и поляризации 0,05В (табл. 2).

Таблица 2

Результаты электрохимических исследований при 20°, поляризации 0,05 *В*, концентрации ингибитора 0,5%

Соединения	Плотность тока, *i*, *мА/см²*		Ингибиторный эффект		Степень защиты, %	
	катодный	анодный	катодный	анодный	катодный	анодный
Без ингибитора	1,482	0,991	—	—	—	—
I	0,093	0,089	15,96	11,10	93,24	90,99
II	0,071	0,061	20,75	16,32	95,18	93,87
III	0,111	0,082	13,39	12,05	92,53	91,71
IV	0,155	0,106	9,54	9,34	89,52	89,30
V	0,164	0,186	9,02	5,34	88,91	81,26
VI	0,196	0,248	7,54	3,99	86,75	74,95

Как видно из полученных экспериментальных данных (табл. 2), все изученные соединения являются ингибиторами смешанного типа с преобладанием катодного торможения. Наибольшую ингибирующую эффективность проявляют соединения I и II, содержащие тройную связь. При этом обеспечивается степень катодной защиты до 95,18%.

Данные электрохимических исследований согласуются с данными гравиметрических исследований.

Таблица 3

Четвертичные аммониевые соли II—VI

Соединение	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl^-	Br^-	N	Cl^-	Br^-
II	15	92,1	143	0,56	4,30	22,10	—	4,45	22,61	—
III	0,5	94,5	152	0,50	3,20	—	18,99	3,38	—	19,37
IV	1	93,6	168	0,42	3,11	—	18.05	3,26	—	18,62
V	8	91,8	гигр.	1,57	4,32	11,12	—	4,67	11,85	—
VI	12	90,9	гигр.	0,54	4,02	10,31	—	4,22	10,72	—

* Система бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 10 : 7 : 3 : 1.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20. ТСХ проводили на пластинке «Silufol UV-254»; проявитель—пары йода. Исходные 1-галоген-4-фенокси-(2,3-дихлор)-2-бутены и 1-хлор-4-фенокси-2-бутин получены согласно [2].

Синтез N,N-*диэтил*-N-*(2-оксиэтил)*-N-*(4-фенокси-2-бутинил)аммонийхлорида (I).* Смесь 18,7 *г* (0,1 моля) 1-хлор-4-фенокси-2-бутина (т. кип. 105—106°/2 *мм*, d_4^{15} 1,3638, n_D^{15} 1,5479) и 11,7 *г* (0,1 моля) N,N-диэтил-2-этаноламина в 50 *мл* эфира перемешивают при комнатной температуре 10 *ч*. Фильтрованием отделяют кристаллы, растворяют в абс. этаноле, осаждают абс. эфиром и высушивают, получают 27,5 *г* (92,9%) соли I с т. пл. 139°. R_f 0,52. Найдено %: N 4,52; Cl^- 11,09. $C_{16}H_{24}NO_2Cl$. Вычислено %: N 4,70; Cl^- 11,93. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1050 (—O—C—), 2230 (—C≡C—), 1500—1600, 3030—3070 (C_6H_5), 2600—2800 (солевой эффект). Аналогично получены соединения II—VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Казарян Ж. А., Авагян С. С., Тагмазян К. Ц.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 725.
2. *Бабаханян А. В., Худавердян Г. А., Бабаян В. О., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 131.