ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 983772 (1982). СССР/Караханян С. С., Киракосян Р. М., Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Мирзоян Г. Т. / — Бюлл. изобр. 1983, № 2.
2. *Lrapein F.* — Z. anorg. Chem., 1936, 169, 336.
3. *Пинаевская Е. Н., Антошкина Н. Л., Гусева Г. Г.* — ЖНХ 1961, т. 34, № 8, с. 1722.
4. *Плющев В. Е., Куртова Л. В.* — ЖНХ 1965, т. 10, № 6, с. 1371.
5. *Bury C. R., Redd R.* — J. Chem. Soc., 1933, 1161.
6. *Пришбил Р.* — Комплексоны в химическом анализе. ИЛ. М., 1960, с. 304.
7. *Петрашень В. И.* — Объемный анализ. Госхимиздат, М., 1946, 147 стр.
8. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* — Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957 г.
9. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* — Основы физико-химического анализа. М., АН СССР, 1976, 490 стр.
10. *Михеев В. И.* — Рентгенометрический определитель минералов. Госгеотехиздат, М., 1957 г. 867 стр.
11. Cumulative Alphot etcat and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction data: Jududing the fifth set ofcards (1953) — ASTM, Philadelphia, 1969 — 367p.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 221—226 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.191+547.298

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСИЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Г. О. ТОРОСЯН, С. С. АВАГЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН, С. Н. САРГСЯН, Л. П. КАРАПЕТЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 22 VII 1985

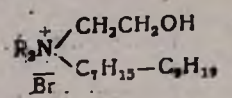
Исследована ингибирующая активность ряда солей четырехзамещенного аммония с 2-оксиэтильной группой при кислотной коррозии для Ст.-45. Снятием поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного растворения Ст-45 показано, что некоторые из изучаемых солей являются эффективными катодными ингибиторами. Установлено, что ингибирующая активность солей аммония возрастает с удлинением углеродной цепи одного из заместителей до децильного фрагмента, а далее наблюдается даже частичное понижение активности, как в случае додецильной группы. Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 4.

Известно защитное действие азотсодержащих органических соединений в растворах минеральных кислот [1]. Ранее было показано, что ряд амидов и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) может быть применен в качестве ингибиторов кислотной коррозии [2—4]. Высокую ингибрующую активность проявляют ЧАС с ацильными группами [3].

С целью расширения области применения ЧАС в этом направлении нами изучены защитные свойства солей четырехзамещенного аммония, содержащих 2-оксиэтильную группу. Основное достоинство этих со-

лей—их доступность и невысокая стоимость, связанные с применением широко распространенных этаноламинов и их алкилзамещенных аналогов.

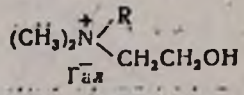
В настоящем сообщении исследуются ЧАС общей формулы:



	I	II	III
R =	H	CH_3	C_2H_5

Показано, что более высокую активность проявляет ЧАС с двумя метильными заместителями. Применяемая смесь алкилгалогенидов C_7H_{15}—C_9H_{19} для синтеза ЧАС из аминоэтанолов является легкодоступным промышленным продуктом (ТУ 6-22-5-76).

На основании N,N-диметилэтаноламина синтезированы ЧАС с различными алкильными группами.



	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
R	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_2Ph	C_5H_{11}	*изо*-C_5H_{11}	*изо*-C_5H_{11}	C_7—C_9
Гал	Br	I	Br	Cl	Br	I	Br	Br

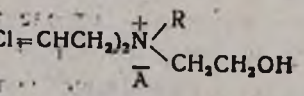
	XII	XIII	XIV
R	$C_{10}H_{21}$	$C_{12}H_{25}$	$C_{16}H_{33}$
Гал	Br	Br	Br

Ингибирующая активность возрастает в ряду:

$$IV \leqslant VIII \leqslant X < VII < V < VI < IX < XI < XIII < XIV \leqslant XII$$

Как видно из рис. 1а, б, ингибирующая активность резко возрастает в ряду C_5—C_{10}, а дальнейшее увеличение длины углеродного радикала даже частично снижает ингибирующую активность, как в случае соли XIII. Как и следовало ожидать, замена противоиона Br на J резко увеличивает ингибирующую активность молекулы ЧАС.

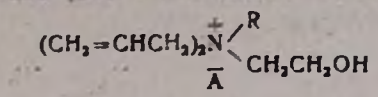
Известно, что ингибирующие свойства азотсодержащих соединений резко возрастают при введении в молекулу 3-хлор-2-бутенильной группы [2]. То же самое наблюдается и в данном случае. Однако увеличение числа таких заместителей существенно не влияет на ингибирующую активность, даже понижает ее (рис. 2).



	XV	XVI	XVII
R	H	CH_3	$CH_2CH{=}CClCH_3$
A	Cl	CH_3SO_4	Cl

Введение метилсульфатной группы в молекулу сильно снижает ингибирующие свойства.

Исследованы также ЧАС с аллильным фрагментом.



	XVIII	XIX
R	$CH_2CH{=}CClCH_3$	CH_3
$\overline{A}$	Cl	CH_3SO_4

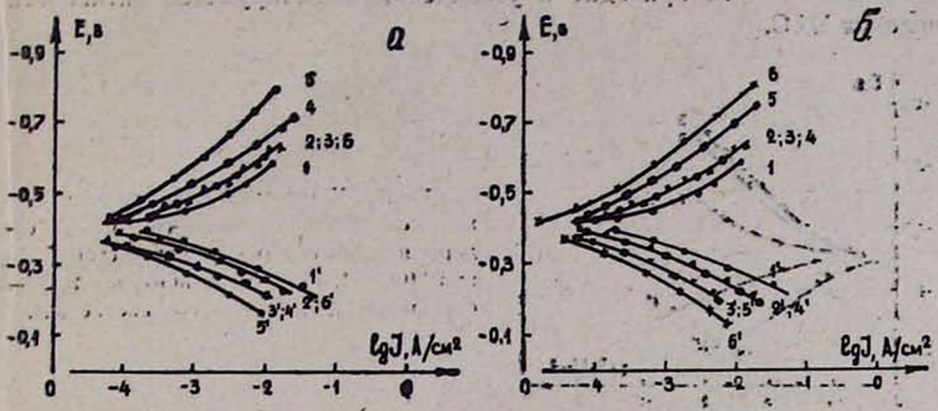


Рис. 1. Катодные и анодные полимеризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°С: а. 1, 1′ — без ингибитора, 2, 2′ — соединение X, 3, 3′ — соединение V, 4, 4′ — соединение IX, 5, 5′ — соединение XIV, 6, 6′ — соединение IV. б. 1, 1′ — без ингибитора, 2, 2′ — соединение VI, 3, 3′ — соединение VII, 4, 4′ — соединение VIII, 5, 5′ — соединение XIII, 6, 6′ — соединение XII (Во всех рисунках катодные данные без штриха, анодные — со штрихом).

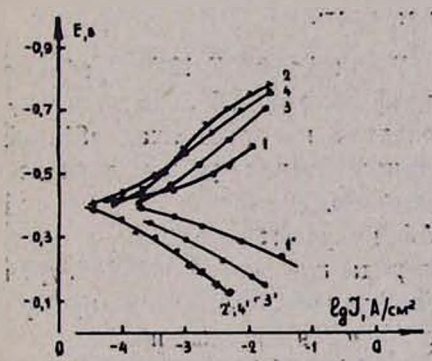


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°С: 1, 1′ — без ингибитора, 2, 2′ — соединение XV, 3, 3′ — соединение XVI, 4, 4′ — соединение XVII.

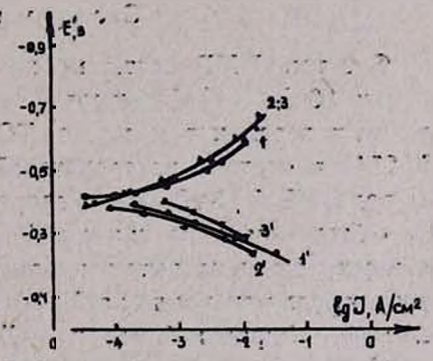
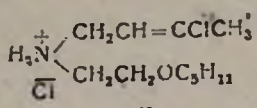


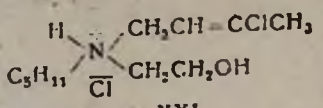
Рис. 3. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°С: 1, 1′ — без ингибитора; 2, 2′ — соединение XVIII, 3, 3′ — соединение XIX.

По ингибирующей активности указанные соли сильно уступают ЧАС XV—XVII (рис. 3).

Изучена ингибирующая активность ЧАС, содержащих амильный радикал у азота или кислорода.



XX



XXI

Как видно из рис. 4, замещение амильной группой у атома кислорода аминоспирта приводит к увеличению ингибирующей активности молекул ЧАС.

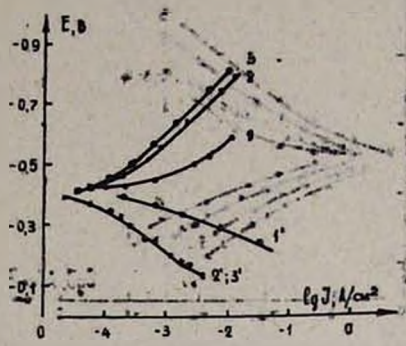


Рис. 4. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°С: 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединение XXI, 3, 3' — соединение XX.

Синтез солей четырехзамещенного аммония осуществлен обычным методом. Синтез О-алкилпроизводного аминоспирта осуществлен по схеме:

$$H_2NCH_2CH_2OH + Na \longrightarrow H_2NCH_2CH_2ONa \xrightarrow{C_5H_{11}Br} H_2NCH_2CH_2OC_5H_{11} + NaBr$$

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B», рабочая частота 60 *МГц*, ИК спектры — на спектрофотометре UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей *н*-бутанол: этанол: уксусная кислота: вода, 10 : 7 : 3 : 2. Проявление—парами йода.

Общее описание синтеза ЧАС. ЧАС получают смешением эквимольных количеств амина и алкилгалогенида при комнатной температуре в среде метанолла за 2—30 *ч*. После удаления метанола промывают абс. эфиром и фильтруют. Данные приведены в таблице.

Синтез О-амилоксиэтиламина. К смеси 8,3 *г* (0,1 моля) натрий алкоголята моноэтаноламина, 2,8 *г* (0,05 моля) порошкообразного гидроксида калия, 2,06 *г* (0,0064 моля) бромистого тетрабутиламмония в 40 *мл* бензола при перемешивании и нагревании (60—65°) прикапывали 9,66 *г* (0,064 моля) бромистого амила за 15 *мин*. Нагревание продолжали 2 *ч*. Реакционную смесь охлаждали и отфильтровывали. Фильтрат промывали 15—20 *мл* воды, органический слой отделяли и сушили над сульфатом магния. После отгонки бензола перегонкой получено 4,8 *г* (57%) О-амилоксиэтиламина, т. кип. 120—123°/80 *мм*, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 0,8227. Найдено %: С 64,24; Н 12,75; N 10,83. $C_7H_{17}NO$. Вычис-

лено %: C 64,12; H 12,98; N 10,69. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1120 (COC), 1580, 3280, 3350 (NH_2). Спектр ПМР, δ, *м. д.*: 0,86 с (3H, CH_3), 1,14—1,52 м (6H, $3CH_2$), 2,8 т (2H, NCH_2), 3,4—3,7 м (4H, $2CH_2O$).

Таблица

Четвертичные аммониевые соли I—XXI

ЧАС	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Гал	N	Гал
I	98	0,47	98—100	—	—	—	—	—
II, XI	96	0,57	114—115	—	—	—	—	—
III	96	0,52	130	—	—	—	—	—
IV	98	0,45	—	—	—	—	—	—
V	96	0,37	248	$C_8H_{14}NOI$	6,16	54,75	6,06	54,98
VI	98	0,27	46	$C_7H_{16}NOBr$	6,51	38,19	6,67	38,09
VII	96	0,25	42	$C_{11}H_{16}NOCl$	6,41	16,55	6,50	16,46
VIII	97	0,32	80	$C_9H_{22}NOBr$	5,95	33,49	5,83	33,33
IX	95	0,38	67	$C_9H_{22}NOI$	4,79	44,42	4,88	44,25
X	95	0,40	53	$C_9H_{22}NOBr$	5,92	33,50	5,83	33,33
XII	92	0,25	155	$C_{14}H_{32}NOBr$	4,75	25,70	4,52	25,81
XIII	97	0,33	170	$C_{16}H_{36}NOBr$	4,26	23,81	4,14	23,67
XIV	97	0,29	160	$C_{20}H_{44}NOBr$	3,29	20,43	3,55	20,30
XV	90	0,43	56—57	$C_{10}H_{18}NOCl_3$	5,21	13,10	5,10	12,93
XVI	93	0,52	55—57	$C_{12}H_{23}NOCl_2$	3,92	—	3,85	—
XVII	94	0,44	60—61	$C_{14}H_{23}NOCl_4$	3,71	9,92	3,86	9,78
XVIII	88	0,32	78—80	$C_{12}H_{21}NOCl_2$	5,40	13,17	5,26	13,35
XIX	91	0,68	91—93	$C_{10}H_{21}NO_5$	5,18	—	5,24	—
XX	93	0,28	—	$C_{11}H_{22}NOCl_2$	5,28	13,80	5,47	13,87
XXI	97	0,66	67—69	$C_{11}H_{23}NOCl_2$	5,30	13,65	5,47	13,87

Электрохимические исследования проводили на электроде из стали марки Ст-45 в 14% растворе соляной кислоты. Рабочая поверхность—торец цилиндрического стержня площадью 0,28 $см^2$. Нерабочая часть изолирована фторопластом. Электрод обрабатывали наждачной шкуркой ОО, ацетоном и окисью магния. В качестве ингибитора использовали 0,5% водный раствор ЧАС. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали при 20° на потенциостате П-5848 в потенциодинамическом режиме (60 *мВ/мин*) без перемешивания в трехэлектродной ячейке. Электрод сравнения—хлорсеребряный ЭВЛ-1М1, вспомогательный—платиновый.

Академия наук Армянской ССР
Фундаментальная библиотека

2-ՕՔՍԻԷԹԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿԻՉ ՀԱՏԿՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵԹՅԱՆ, Ս. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ ԵՎ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Սինթեզվել են 2-օքսիէթիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղեր և ուսումնասիրվել որպես թթվային կոռոզիայի արգելակիչներ պողպատի համար։ Ջրածնի կատոդային անջատման և պողպատի անոդային լուծման բևեռացման կորերով ցույց է տրված, որ աղերի մի մասն ունեն արտահայտված կատոդային արգելակիչ հատկություններ։ Այդ հատկությունն աճում է ալկիլային խմբերից մեկի ածխաջրածնային շղթայի երկարացմամբ։

SYNTHESIS OF 2-OXYETHYL CONTAINED QUATERNARY AMMONIUM SALTS AND THEIR INHIBITION PROPERTIES INVESTIGATIONS

G. H. TOROSSIAN, S. S. AVAGIAN, A. Kh. NAZARETIAN, S. N. SAROSSIAN, L. P. KARAPETIAN, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

2-Oxyethyl conteined quaternary ammonium salts have been synthesized and their efficiency as an acid corrosion inhibitors for „Steel-45" has been investigated. Analysis of polarization curves of hydrogen evolution on cathode and steel anode solution have shown that certain synthesized salts are the appropriate cathode corrosion inhibitors. It has been found that the inhibition properties of the title compounds enhance with the lengthening of one of the hydrocarbon chains.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балезин С. А.* — Защита металлов, 1965, т. 1, 377 с.
2. *Антонян С. Б., Тогмазян Н. К., Мелкян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1025.
3. *Антонян С. Б., Гекчян Г. Г., Тагмазян Н. К., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1027.
4. *Торосян Г. О., Антонян С. Б., Гекчян Г. Г., Паравян С. Л., Мкртчян А. Т. Погосян Г. М., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 273.