

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

Г. О. ТОРОСЯН, С. С. АВАГЯН, С. А. АРУТЮНЯН,
А. М. ГАЛОЯН и К.Ц. ТАГМАЗЯН

Армянский государственный инженерный университет. Ереван
Ереванский университет "Грачя Ачарян"

Поступило 2 V 1995

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) применяются в качестве ингибиторов кислотной коррозии [1-8]. Защитные свойства ЧАС находятся в зависимости от их строения. Так, авторы работы [1] показали, что ингибирующая активность уменьшается в ряду: *n*-октилтрипропиламмоний > *n*-октилтриэтиламмоний > *n*-октилтриметиламмоний > *n*-октилтрибутиламмоний хлориды. По их мнению, снижение ингибирующей активности для первых трех членов ряда связано с уменьшением экранируемой поверхности металла при адсорбции менее объемистой группы. Снижение же активности в случае хлорида *n*-октилтрибутиламмония они приписывают формированию в этом случае более рыхлого адсорбционного слоя из-за ван-дер-ваальсовского отталкивания бутильных групп [1,4].

Настоящая работа посвящена изучению ингибирующей активности ЧАС, применяемых в качестве катализаторов межфазного переноса в реакции региоселективного алкилирования органических субстратов. Нам казалось интересным сравнение ингибирующей активности ЧАС с их межфазнокаталитическими свойствами, т.к. в обоих случаях решающими являются взаимодействия на границе раздела фаз.

По своему влиянию на региоселективность катализаторы классифицируются как "жесткие", "мягкие" и "обычные" [9,10].

Изучены ЧАС общей формулы: $R_4N^+ Br^-$,

где $R = \overset{1}{CH_3}$, $\overset{2}{C_2H_5}$, $\overset{3}{C_3H_7}$, $\overset{4}{C_4H_9}$, $\overset{5}{C_5H_{11}}$, $\overset{6}{C_6H_{13}}$, $\overset{7}{C_8H_{17}}$.

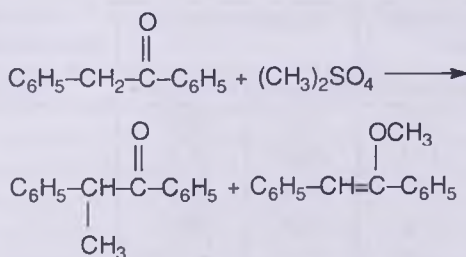
Таблица 1

Результаты электрохимических исследований ингибирующей активности ЧАС в 14% соляной кислоте при 20°C, поляризации 0,1 В и концентрации ингибитора 5 г/л

Соединение	Ингибиторный эффект		Степень защиты	
	анодный	катодный	анодный	катодный
<u>1</u>	1,91	1,38	47,6	27,6
<u>2</u>	5,55	3,23	82,0	69,0
<u>3</u>	10,14	8,12	90,10	87,69
<u>4</u>	12,44	9,56	91,96	89,54
<u>5</u>	11,20	8,67	91,07	88,46
<u>6</u>	11,83	8,86	91,50	88,71
<u>7</u>	10,50	8,22	90,50	87,80

Как видно из табл.1, исследованные вещества являются, в основном, ингибиторами смешанного типа с преобладанием анодного торможения. Как и следовало ожидать, существует определенная зависимость между строением и ингибирующими свойствами соединений. Ингибирующая активность солей уменьшается в ряду $\underline{4} > \underline{3} > \underline{2} > \underline{1}$, дальнейшее увеличение длины углеродной цепочки ($\underline{5}$, $\underline{6}$, $\underline{7}$) не влияет на защитные свойства ЧАС, а для соли $\underline{7}$ имеет место даже чувствительное понижение активности.

Для сравнения ниже приведены данные из работы [9] по метилированию бензилфенилкетона диметилсульфатом в условиях МФК:



Метилирование бензилфенилкетона диметилсульфатом [9]

Соединение	О-алкилирование, %	С-алкилирование, %	Конверсия, %
1	52	48	100
2	79	21	100
3	90	10	100
4	79	21	100
5	85	15	100
6	71	25	96
7	71	29	100

* Условия реакции: 20 ммоль бензилфенилкетона, 1 ммоль катализатора, 22 ммоль Me_2SO_4 , 20 мл толуола, 20 мл 50% NaOH, 6 ч, 60°C.

Как видно из данных табл.2, возрастание объема заместителя у четвертичного азота от метила до пропила увеличивает выход продукта углеродалкилирования, а далее имеет место его снижение.

На наш взгляд, данные табл.1 и 2 свидетельствуют о взаимосвязи межфазнокаталитической и ингибирующей активности четвертичных аммониевых солей. По всей вероятности, этого и следовало ожидать, т.к. в обоих случаях влияние ЧАС связано с поверхностными явлениями и комплексообразующей способностью [1,8]. Защитное действие ингибиторов определяется как долей экранируемой поверхности металла, так и прочностью адсорбционной связи "металл-ПАВ". Степень экранирования металла зависит от разветвления адсорбированных молекул [1,4,11].

Таблица 3

Результаты электрохимических исследований ингибирующей активности солей $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$ в 14% соляной кислоте при 20°C, поляризации 0,1 и концентрации ингибитора 5 г/л

ЧАС X^-	Ингибирующий эффект		Степень защиты		Метилирование бензилфенилкетона [9]
	анодный	катодный	анодный	катодный	О-алкилирование
ClO_4	4,54	3,25	78,0	69,20	—
HSO_4	5,80	4,73	82,80	78,80	90
Cl	11,54	8,30	91,33	87,95	84
Br	12,44	9,56	91,96	89,54	79
I	18,30	12,83	94,50	92,20	71

На примере солей тетрабутиламмония изучено влияние противоиона в ЧАС на ингибирующую активность. Данные приведены в табл.3.

Как и следовало ожидать, ингибирующий эффект уменьшается в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > HSO_4^- > ClO_4^-$.

Потенциометрические исследования

Электрохимические исследования проводили на электроде из стали марки СТ-45 в 14% растворе соляной кислоты. Сталь — круглая пластинка со специальной отделкой поверхности. Рабочая поверхность — торец цилиндрического стержня площадью $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Нерабочая часть изолирована фторопластом. Электрод обрабатывали наждачной шкуркой 00, ацетоном и окисью магния. Ингибитор вводили в раствор соляной кислоты в количестве 5 г/л. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали при 20°C на потенциостате "П-5848" в потенциометрическом режиме (60 мВ/мин) без перемешивания в трехэлектродной ячейке. Электрод сравнения — хлорсеребряный ЭВА-ІМІ, вспомогательный — платиновый.

Четвертичные аммониевые соли приобретены в фирме "Флюка".

ЛИТЕРАТУРА

1. Driver R., Meekins P.J. — Br.Cor.J., 1980, v.15, №3, p.128.
2. Фокин А.В., Поспелов М.В., Левичев А.Н. — Защита металлов, 1983, т.19, №2, с.287.
3. Agarwale V.S. — Inter.Congress Metall Corossion, Toronto, 1984, June 3-7, vol.1, p.380.
4. Rajagaraian K.S., Venkatachali G. — Corrossion/USA/, 1980, v.36, №6, p.320.
5. Вдовенко И.Л., Перехрест Н.А., Лисогор А.П., Ковалевский В.И. — Защита металлов, 1981, т.17, №6, с.744.
6. Меликян Т.Р., Рафаелян Д.Г., Казарян Ж.А., Авагян С.С., Тагмазян К.Ц. — Арм.хим.ж., 1985, т.38, №11, с.723.
7. Торосян Г.О., Антонян С.Б., Гекчян Г.Г., Паравян С.А., Мкртчян А.Т., Погосян Г.М., Бабаян А.Т. — Арм.хим.ж., 1982, т.35, №4, с.273.
8. Торосян Г.О., Антонян С.Б., Назаретян А.Х., Саргисян С.И., Карапетян Л.П., Тагмазян К.Ц., Бабаян А.Т. — Арм.хим.ж., 1987, т.40, №4, с.227.
9. Dehmlow E.V., Schrader S. — Z.Naturforsh, 1990, 45b, p.409.
10. Dehmlow E.V., Torossian G. — Z.Naturforsh, 1990, 45b, p.1091.
11. Подобаев Н.И., Балезин С.А., Стефанович В.В., Васильев В.В., Васильева Н.П. — Изв. вузов, Химия и хим.технология, 1968, т.11, №9, с.1011.