

УДК 620.197.3

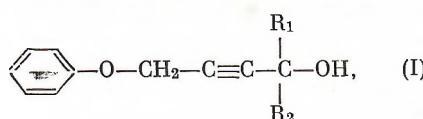
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. С. САДЫКОВ, Ф. К. КУРБАНОВ, А. Б. КУЧКАРОВ,
Т. ДЖУРАКУЛОВ, А. АБРАРОВ

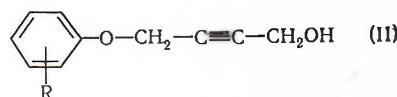
**ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ И ЭФИРОСПИРТОВ
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ-3
В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ**

Ранее было показано ⁽¹⁾, что замещение этинильного водорода N-пропионипроизводных анабазина и пиперидина на метилольную или аминометильную группу приводит к снижению ингибиторных свойств соединений. Также известно, что для одной серии органических соединений имеется корреляция между их ингибирующим действием и значением констант Гаммета σ ⁽²⁾ или индукционных постоянных Тафта σ^* ⁽³⁾ для заместителей. Однако подобные этому зависимости не известны для соединений ацетиленового ряда.

Продолжая эти исследования, синтезировали две серии органических веществ типа ацетиленовых эфироспиртов:



где $\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.



где $\text{R} = \text{H}, m\text{-CH}_3, n\text{-CH}_3, n\text{-C}(\text{CH}_3)_3, m\text{-Cl}, o\text{-Cl}, n\text{-Cl}, n\text{-Br}, n\text{-J}$.

Эфироспирты синтезировались взаимодействием комплексов Иоцича пропаргилового эфира фенола с карбонильными соединениями (I) или пропаргиловых эфиров замещенных фенолов с параформом (II). Дипольный момент соединений определялся методом разбавленных растворов Дебая.

Влияние соединений на коррозию проводили на образцах из стали-3 в растворах соляной кислоты, весовым методом и определением концентрации железа в растворе методом ФЭК. Адсорбируемость пропаргиловых эфиров замещенных фенолов (III) определялась методом г.ж.х. на порошке восстановленного железа по изменению концентрации эфира из абсолютного бензольного раствора. Брали 10 г бензольного раствора на 15 г порошка. Поляризационные кривые снимались потенциостатически на электроде из стали-3.

Как и следовало ожидать, замещение этинильного водорода пропаргилового эфира фенола на метилольную группу приводит к увеличению скорости коррозии (табл. 1). По всей вероятности, это связано с частичной компенсацией поляризации π, π -электронов тройной связи, происходящей под действием фенильного ядра, свободной электронной пары кислорода введенной $-\text{OH}$ -группы.

Этот эффект усиливается еще больше в случае замещения одного или двух α -водородов метилольной группы на метильный радикал. Причем

увеличение коррозии тем больше, чем длиннее углеводородный радикал. При этом логарифм коэффициента торможения коррозии ингибиторами ($\lg \gamma$) линейно зависит от значения индукционных постоянных Тафта σ^* для заместителей (рис. 1).

Из данных табл. 1 и характера зависимости $\lg \gamma$ от σ^* (рис. 1) видно, что эфироэспирт с заместителем $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, со значением константы

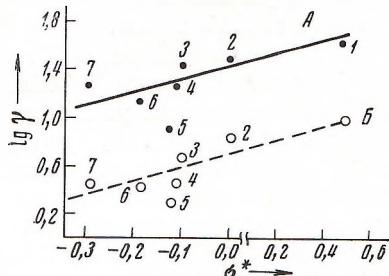


Рис. 1

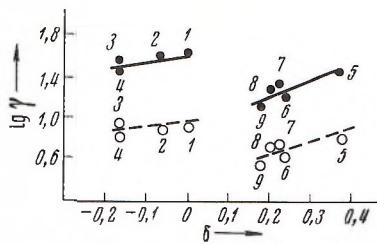


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента торможения ($\lg \gamma$) ацетиленовых эфироэспиртов фенола от индукционных постоянных заместителей Тафта (σ^*). A — в 1N HCl, B — в 5N HCl. 1 — H; 2 — CH_3 ; 3 — C_2H_5 ; 4 — C_3H_7 ; 5 — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 6 — $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 7 — ди- CH_3

Рис. 2. Зависимость коэффициента торможения ($\lg \gamma$) ацетиленовых эфироэспиртов замещенных фенолов от константы Гамметта (σ) для заместителей: A , B — то же, что на рис. 1. 1 — H; 2 — $m\text{-CH}_3$; 3 — $n\text{-CH}_3$; 4 — $o\text{-CH}_3$; 5 — $m\text{-Cl}$; 6 — $n\text{-Br}$; 7 — $n\text{-Cl}$; 8 — $o\text{-Cl}$; 9 — $n\text{-J}$

Тафта $-0,125$, должен был иметь величину γ большую, чем эфироэспирт с заместителем $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($\sigma^*=0,190$), что следует из данных эксперимента. Такая кажущаяся аномалия объясняется тем, что первое соединение имеет значение стерической постоянной ($-0,93$) намного большее, чем последнее ($-0,47$).

Таблица 1

Влияние ацетиленовых эфироэспиртов фенола на коррозию стали-3
в растворах HCl ($t = 60^\circ$; $\tau = 6$ час.)

R_1 	R_2 	Скорость коррозии ρ , г/м ² ·час		σ^*	Стерические постоянные заместите- лей, ϵ_s
		1 N HCl	5 N HCl		
$-\text{H}$	$-\text{H}$	2,06	31,56	+0,49	+1,24
$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	2,50	41,27	0,00	0,00
$-\text{H}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	3,21	46,29	-0,10	-0,07
$-\text{H}$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	4,63	79,55	-0,115	-0,36
$-\text{H}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,34	112,28	-0,19	-0,47
$-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	10,85	151,28	-0,125	-0,93
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	4,71	100,42	-0,30	—
	$-\text{C}\equiv\text{N}$	0,41	8,86	—	—
Без добавки		86,42	295,82	—	—

Для серии соединений (II) имеется линейная зависимость $\lg \gamma$ от констант Гамметта σ для заместителей в бензольном кольце (рис. 2). Причем введение в бензольное кольцо эфироэспирта как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей всегда приводит к снижению $\lg \gamma$. Однако в ряду электронодонорных заместителей увеличение абсолютных значений σ приводит к снижению $\lg \gamma$ и, наоборот, в ряду электроноак-

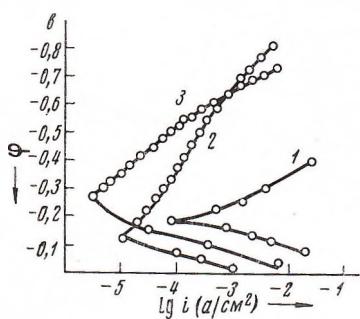
цепторных заместителей с увеличением констант Гамметта $\lg \gamma$ увеличивается. Такая закономерность наблюдается и в ряду пропаргиловых эфиров замещенных фенолов (III) (4).

Изучение адсорбируемости соединений (III) показало, что лучше всего адсорбируются пропаргиловые эфиры фенола, имеющие наибольшее значение дипольного момента (табл. 2). При этом нет прямой зависимости между адсорбируемостью соединений и их ингибирующей способностью.

Добавка в бензольный раствор пропаргилового эфира метакрезола (ПЭМК) небольшого количества воды уменьшает адсорбируемость эфира с 0,71% до 0,27%, что связано вытеснением части молекулы ПЭМК из двойного слоя молекулами воды. Добавка в раствор этого же эфира этанола увеличивает адсорбцию эфира до 1,1%. По-видимому, молекулы этанола образуют с адсорбированными молекулами воды в двойном слое водородную связь, ослабляя связь молекулы воды с поверхностью железа и тем самым способствуя адсорбции ПЭМК. Такая конкурирующая адсорбция соединений показана в работе Фуджии с сотрудниками (5) на примере адсорбции молекул воды и меркаптанов на порошке меди.

Рис. 3. Поляризационные кривые стали-3 в 5 N HCl: 1 – без добавок, 2 – в присутствии пропаргилового эфира фенола, 3 – в присутствии 1-феноксибутин-2-ола-4

Снижение эффективности соединений при замещении этинильного водорода на метилольную группу хорошо видно и на поляризационных Φ , $\lg i$ кривых (рис. 3). Пропаргиловые эфиры фенолов особенно сильно поляризуют катодную реакцию. При этом значение b_h тафелевских участков для соединений серий (II) и (III) неодинаковы и равны соответст-



Влияние на коррозию дипольного момента и адсорбируемости пропаргиловых эфиров замещенных фенолов (ρ в 5 N HCl, $t = 60^\circ$, $t = 6$ час.)

Пропаргиловые эфиры замещенных фенолов	Дипольный момент, D	Скорость коррозии ρ , $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{час}$	Адсорбируемость, %
<chem>Oc1ccccc1CC#C</chem>	1,2351	31,5	0,82
<chem>Oc1ccc(C)c(C)cc1CC#C</chem>	2,0732	32,6	0,71
<chem>Oc1ccc(C)c(C)cc1CC#C</chem>	1,7245	35,8	0,71
<chem>Oc1ccc(Cl)c(C)cc1CC#C</chem>	1,8934	37,94	0,63
<chem>Oc1ccc(Cl)c(C)cc1CC#C</chem>	2,4510	41,2	1,45
<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)cc1CC#C</chem>	2,4530	49,2	1,73
<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)cc1CC#C</chem>	2,0718	51,50	1,45

но $-120 \div -150$ мв и $-245 \div -340$ мв, что говорит о принципиальном различии механизма катодного выделения водорода в присутствии этих классов соединений.

Ташкентский политехнический
институт

Поступило
16 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Садыков, Ф. К. Курбанов и др., ДАН, 201, № 3, 655 (1974).
² В. П. Григорьев, В. В. Экилик, Защита металлов, 4, № 1, 31 (1968).
³ Л. И. Антропов, В. М. Ледовских, Н. Ф. Кулешова, Защита металлов, 8, № 1, 50 (1972). ⁴ Ф. К. Курбанов, К. М. Садыков, А. В. Кучкаров, Защита металлов, 9, № 3 (1973). ⁵ С. Фуджии, К. Кабаяси, Босеку гидзюцу, Corrosion Eng., 15, № 11, 486 (1966).