

УДК 620.197.3

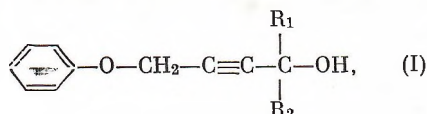
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

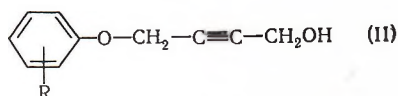
ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ И ЭФИРОСПИРТОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ-3 В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Ранее было показано (¹), что замещение этинильного водорода N-пропипроизводных 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 R_1 — H, —CH₃; R_2 — H, —CH₃, —C₂H₅, —C₃H₇, —CH(CH₃)₂, —CH₂CH(CH₃)₂.



где R — H, *m*-CH₃, *n*-CH₃, *n*-C(CH₃)₃, *m*-Cl, *o*-Cl, *n*-Cl, *n*-Br, *n*-I.

Эфироспирты синтезировались взаимодействием комплексов Иодича 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 —ОН-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 эфироспирт с заместителем $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, со значением константы

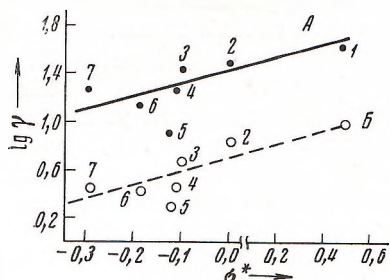


Рис. 1

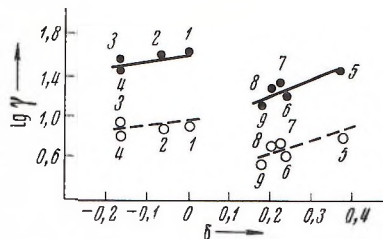


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента торможения ($\lg \gamma$) ацетиленовых эфироспиртов фенола от индукционных постоянных заместителей Тафта (σ^*). А — в 1 N HCl, Б — в 5 N 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 эфироспиртов замещенных фенолов от константы Гаммета (σ) для заместителей: А, Б — то же, что на рис. 1. 1 — H; 2 — *m*- CH_3 ; 3 — *n*- CH_3 ; 4 — *o*- CH_3 ; 5 — *m*-Cl; 6 — *n*-Br; 7 — *n*-Cl; 8 — *o*-Cl; 9 — *n*-I

Тафта $-0,125$, должен был иметь величину γ большую, чем эфироспирт 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 эфироспиртов фенола на коррозию стали-3 в растворах HCl ($t = 60^\circ$; $\tau = 6$ час.)

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{R}_2}{\overset{\text{R}_1}{\text{C}}}-\text{OH}$		Скорость коррозии ρ , г/м ² ·час		σ^*	Стерические постоянные заместителей, ϵ_s
R ₁	R ₂	1 N HCl	5 N HCl		
—H	—H	2,06	31,56	+0,49	+1,24
—H	—CH ₃	2,50	41,27	0,00	0,00
—H	—C ₂ H ₅	3,21	46,29	—0,10	—0,07
—H	—C ₃ H ₇	4,63	39,55	—0,115	—0,36
—H	—CH(CH ₃) ₂	6,34	112,28	—0,19	—0,47
—H	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂	10,85	151,28	—0,125	—0,93
—CH ₃	—CH ₃	4,71	100,42	—0,30	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$		0,41	8,86	—	—
Без добавки		86,42	295,82	—	—

Для серии соединений (II) имеется линейная зависимость $\lg \gamma$ от констант Гаммета σ для заместителей в бензольном кольце (рис. 2). Причем введение в бензольное кольцо эфироспирта 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 Гаммета $\lg \gamma$ увеличивается. Такая закономерность наблюдается и в ряду пропаргильовых эфиров замещенных фенолов (III) (⁴).

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

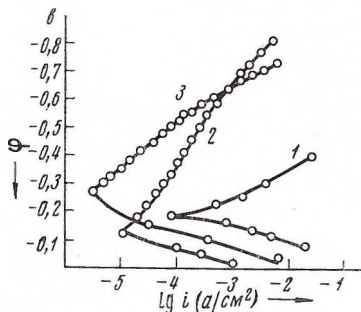


Рис. 3. Поляризационные кривые стали-3 в 5N HCl: 1 — без добавок, 2 — в присутствии пропаргильового эфира фенола, 3 — в присутствии 1-феноксипутин-2-ола-4

Добавка в бензольный раствор пропаргильового 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.

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

Таблица 2

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

Пропаргильовые эфиры замещенных фенолов	Дипольный момент, D	Скорость коррозии ρ , г/м ² ·час	Адсорбируемость, %
<chem>c1ccccc1OCC#C</chem>	1,2351	31,5	0,82
<chem>Cc1ccccc1OCC#C</chem>	2,0732	32,6	0,71
<chem>Cc1ccc(OCC#C)cc1</chem>	1,7245	35,8	0,74
<chem>Cc1ccccc1OCC#C</chem>	1,8934	37,94	0,63
<chem>Clc1ccccc1OCC#C</chem>	2,4510	41,2	1,45
<chem>Clc1ccc(OCC#C)cc1</chem>	2,4530	49,2	1,73
<chem>Clc1ccccc1OCC#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 (1971).
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. Фуджиц, К. Кабаяси, Босеку гидзюцу, Corrosion Eng., 15, № 11, 486 (1966).