

УДК 547.77 + 620.197

Д.А.Писаненко, А.В.Гайдай, Ю.Е.Климко, В.О.Авилов

2-N-ПОЛИБЕНЗИЛПИРАЗОЛИЙХЛОРИДЫ КАК СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

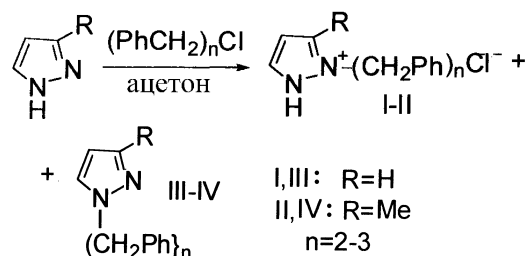
Синтезированы 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлориды и изучено их влияние как в индивидуальном виде, так и в составе, аналогичном препаративной форме ингибитора КИ-1 на коррозию стали Ст.3 в 20 %-й HCl при 60 °C и 20 %-й H₂SO₄ при 80 °C. Проведен расчет оптимизированных геометрий и зарядов на атомах азота для катионов модельных структур — 2-N-бензилпиразолийхлорида и его 3-метилзамещенного гомолога.

ВВЕДЕНИЕ. Из литературы [1] известно, что для усиления защитных свойств адсорбционных органических ингибиторов кислотной коррозии используют явление внутримолекулярного синергизма, создавая в структуре молекулы ингибитора функциональные группы, отличающиеся по величине и знаку заряда от имеющегося адсорбционного центра. В первую очередь это относится к промышленным ингибиторам на основе четвертичных солей азотсодержащих гетероциклов [2]. Введение в их структуру фрагментов, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с корродирующим металлом, может усиливать общее антикоррозионное действие. К таким фрагментам относится NH-группа [3] в структуре 2-N-арилпиразолийгалогенидов, способствующая адсорбции ингибитора на поверхности металла. Представляет интерес и сравнение защитного действия препаративных форм ингибиторов, в составе которых присутствуют эти структуры, поскольку в литературе такие исследования практически отсутствуют [4].

Цель настоящей работы — синтез 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлоридов и изучение их антикоррозионных свойств как в виде индивидуальных солей, так и в составе, аналогичном препаративной форме промышленного ингибитора КИ-1.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для опытов использовали промышленную препаративную форму ингибитора КИ-1, которая содержит N-полибензилпиридинийхлорид, уротропин, соляную кислоту и воду в равных количествах [2], 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлориды (I–II) получали кватернизацией соответствующих аминов

промышленным полибензилхлоридом:



Для реакции брали 0.5 моль полибензилхлорида (средняя молекулярная масса M_{cp} равна 182), 0.5 моль пиразола или его 3-метилзамещенного и 200 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали 16 ч при ее кипении, охлаждали и прибавляли 200 мл воды и 100 мл метиленхлорида. Водный слой отделяли, промывали 30 мл метиленхлорида, воду отгоняли в вакууме на роторном испарителе при 40–50 мм рт.ст., получая соли I–II в виде вязких гигроскопичных жидкостей. Остаточное содержание воды определяли кипячением навески солей в толуоле с использованием насадки Дина–Старка. Выходы солей I–II, рассчитанные по исходному полибензилхлориду ($M_{\text{cp}}=182$), составили соответственно 78 и 72 %. Отделенный слой метиленхлорида упаривали на роторном испарителе и получали соединения III–IV в виде масел, выход которых достигал 10 %. Последние при добавлении соляной кислоты полностью превращаются в соли I–II. Структуру соединений I–IV устанавливали с помощью ПМР-спектроскопии. В спектре соли I присутствуют сигналы протона NH-группы при 8.37 м.д., протонов CH₂-группы при 5.6–5.84, протона у C⁴-атома пиразольного цикла при 6.58, двух протонов у C³- и C⁵-атомов этого цикла при 7.85,

протонов бензольного ядра при 7.35, а в спектре соли II соответственно проявляется сигнал трех протонов CH_3 -группы при 2.65 м.д. ПМР-спектр амина III содержит сигналы протонов CH_2 -группы при 5.57, протона у C^4 -атома пиразольного цикла при 6.24, двух протонов у C^3 - и C^5 -атомов этого цикла при 7.29—7.54, протонов бензольного ядра при 7.05, а в спектре амина IV сигнал протонов CH_3 -группы при 3.09 м.д. Спектры ПМР получены на спектрометре JEOL (90 МГц) в $\text{DMCO}-d_6$ и CDCl_3 , химические сдвиги измеряли в δ -шкале.

Защитные свойства солей I, II и препаративных форм с их участием

Соединение	20 %-я HCl , 60 °С			20 %-я H_2SO_4 , 80 °С		
	K , $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	γ	Z , %	K , $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	γ	Z , %
I	20.7	14.7	93.2	12.6	37.7	97.3
II	3.2	96.8	99.0	5.2	91.3	98.9
ПФ-1	2.5	120.2	99.2	5.3	90.3	98.9
ПФ-2	0.9	502.0	99.8	1.3	371.0	99.7
КИ-1	1.2	252.5	99.6	3.4	99.3	99.0

Препаративные формы ингибиторов ПФ-1 и ПФ-2, содержащие в своем составе соли I и II соответственно, готовили смешением компонентов в соотношении, принятом для препаративной формы ингибитора КИ-1, заменяя N -полибензилпиридинийхлорид на соответствующие соли. Коррозионные испытания проводили массометрическим методом в 20 %-х HCl и H_2SO_4 в течение 1 ч при 60 и 80 °С соответственно, применяя образцы стали Ст.3 с рабочей поверхностью $7.2\cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Для ингибирования брали 5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ препаративных форм и синтезированных солей I–II. Результаты опытов представлены в таблице, из которой видно, что увеличение антикоррозионных свойств в соляной и серной кислотах заметно возрастает как при переходе от соли I к соли II, так и для препаративных форм с их участием от ПФ-1 к ПФ-2. Препаративная форма ПФ-2 с участием соли II почти в 1.5 раза снижает скорость коррозии в соляной кислоте по сравнению с препаративной формой ингибитора КИ-1 и более чем в 2 раза в серной кислоте, что позволяет рассматривать ее как перспек-

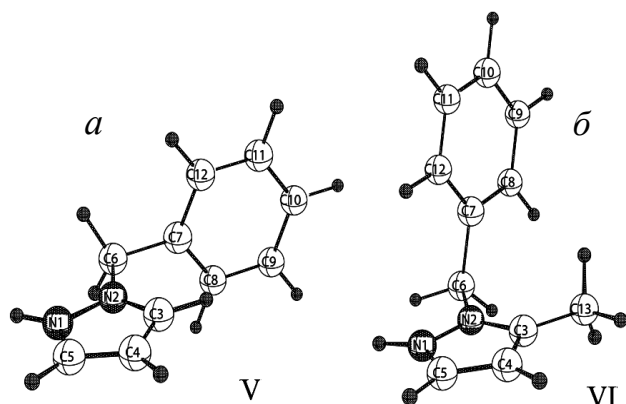
тивный ингибитор кислотной коррозии. Наблюдаемое изменение антикоррозионных свойств при переходе от соли I к соли II можно объяснить известными представлениями о зависимости этих свойств от электронной плотности на адсорбционном центре молекулы ингибитора и от их структурных особенностей [5]. В последнее время для этого применяются квантово-химические методы расчета этих параметров [6].

Для расчетов были взяты модельные структуры, близкие по строению солям I и II: 2- N -бензилпиразолийхлорид (V) и 3-метил- N -бензилпиразолийхлорид (VI). Использовали программный пакет Firefly [7], частично основанный на исходном коде GAMESS(US)[8], по методу B3LYP с базисным набором 6-31G(d) [9, 10]. Из расчетов величин зарядов на атомах N^1 и N^2 катионов структур III и IV следует, что при переходе от V к VI структуре отрицательный заряд на атоме N^1 , равный -0.368 , остается без изменений, а на атоме N^2 уменьшается с -0.203 до -0.246 , вероятно, за счет $+I$ -эффекта метильной группы, что способствует адсорбции гетероциклической системы на поверхности металла. Кроме того, из литературы [6] известно, что скорость коррозии снижается при ингибировании гетероциклами, молекулы которых имеют повышенное значение энергии граничной орбитали ВЗМО — $E_{\text{ВЗМО}}$. Расчеты энергий граничных орбиталей, проведенные нами для катионов структур V и VI, показали, что полученные результаты подтверждают приведенное выше и достаточно коррелируют со значениями скоростей коррозии при ингибировании солями I и II (таблица).

Энергии (E , эВ) граничных орбиталей для катионов структур V, VI представлены ниже:

Структура	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	ΔE
V	-10.2424	-5.4233	4.8192
VI	-10.1091	-5.2410	4.8682

Учитывая влияние пространственного строения молекул ингибитора на скорость коррозии [2], мы провели сравнение рассчитанных оптимизированных геометрий для катионов структур V и VI. Как видно на рисунке, геометрии минимумов для катионов этих структур заметно отличаются: в катионе структуры V двухгранный угол между плоскостью пиразольного кольца и C^6-C^7 -связью составляет 179.92° , а при вве-



Оптимизированные структуры 2-бензилпиразолия (V) (а) и 2-бензил-3-метил-пиразолия (VI) (б).

дении в пиразольное кольцо метильного заместителя он уменьшается до 106.92° . При этом фенильный фрагмент не пересекает плоскости пиразольного кольца, что должно облегчать адсорбцию на поверхности металла, увеличивая защитные свойства, что и наблюдается для солей I и II (таблица).

ВЫВОДЫ. Установлено, что замена N-полибензилпиридинийхлорида в препаративной форме ингибитора КИ-1 на синтезированный 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлорид позволяет снизить скорость коррозии стали Ст.3 в 20 %-й HCl при 60°C в 1.5, а в 20 %-й H_2SO_4 при 80°C — в 2 раза по сравнению со скоростью коррозии в присутствии промышленной препаративной формы ингибитора КИ-1. Расчет изменения геометрии и зарядов на атомах азота для катионов модельных структур 2-N-бензилпиразолийхлорида и его 3-метилзамещенного гомолога показал, что введение метильной группы может влиять на антикоррозионные свойства.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано 2-N-полібензилпіразолийхлорид та його 3-метилзаміщений гомолог і вивчено їх вплив як в індивідуальному стані, так і в сумі-

ші, що за співвідношенням складових відповідає препаративній формі інгібітора КИ-1, на корозію сталі Ст.3 в 20 %-й HCl при 60°C і 20 %-й H_2SO_4 при 80°C . Проведено розрахунок оптимізованих геометрій і зарядів на атомах нітрогену для катіонів модельних структур 2-N-бензилпіразолийхлориду та його 3-метилзаміщеного гомологу і результати розрахунків використано для пояснення впливу метильної групи на антикорозійні властивості синтезованих сполук.

SUMMARY. 2-N-Polybenzylpyrazolyl chloride and its 3-methylsubstituted homolog are synthesized and it was studied the influence both these salts individually and these salts in composition which liked preparatory form of inhibitor KI-1 on the steel St.3 corrosion in 20 % HCl at 60°C and 20 % H_2SO_4 at 80°C . The geometry was optimized and charges on nitrogen atoms were calculated for cations of model compounds — 2-N-benzylpyrazolyl chloride and its 3-methylsubstituted homolog. The result of calculations was used for explanation how CH_3 -group influences the inhibing power of these salts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Защита металлов. -1977. -13, № 4. -С. 387—399.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах.- М.: Металлургия, 1986.
3. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. -2008. -77, № 3. -С. 227—241.
4. Реушеников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
5. Григорьев В.Г., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов.ун-та, 1978.
6. Wang He, Wang X., Wang Ha et al. // J. Mol. Model. -2007. -№ 13. -P. 147—153.
7. Granovsky A.A. Firefly version 8. www.http://classic.chem.msk.su//gran/firealy.index.html
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -14. -P. 1347—1363.
9. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M. et al. // J. Chem. Phys. -1978. -68. -P. 3801—3807.
10. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -105. -P. 7512—7516.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”

Поступила 12.11.2014