

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.4:620.197.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РОДАНИДОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, С.В. Васильева, К.А. Смирнова

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии

Синтезированы катионные поверхностно-активные вещества – N-алкилпиридиний роданиды ($R=C_4H_9$; $C_{10}H_{21}$; $C_{12}H_{25}$; $C_{16}H_{33}$) и изучено их ингибирующее действие на коррозию углеродистой стали в 2n растворах соляной, серной и ортофосфорной кислот. Установлено, что соединения проявляют высокую эффективную защиту в серной и фосфорной кислотах при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Высокую степень защиты проявляют N-децил- и N-додецилпиридиний роданиды (92-96%).

Ключевые слова: пиридин, коррозия, ингибиторы коррозии, роданиды.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.21

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования и до настоящего времени остается актуальной. Поиск эффективных методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен большим ущербом, наносимым коррозией как в технологическом так и в экономическом плане. Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванное попаданием в окружающую среду токсичных продуктов коррозии, образующихся вследствие обработки оборудования растворами минеральных кислот. [1]. Существует несколько методов борьбы с коррозией, но наиболее простым, эффективным и во многих случаях экономически целесообразным методом является применение ингибиторов коррозии [2-5]. Ингибиторы коррозии используют в многочисленных объектах – от систем водоснабжения и практически любых энергетических установок до защиты микроэлектроники и современной военной техники. Ингибиторы можно применять как самостоятельные средства борьбы с коррозией металлов, а также в сочетании с маслами, лакокрасочными покрытиями либо в составе синергических смесей. Применение ингибиторов экономически выгодно, так как расход ингибиторов очень мал, иногда достаточно небольших добавок для эффективной защиты.

Современная классификация ингибиторов коррозии включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего и полимерного типов [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство адсорбционных ингибиторов – органические соединения, представляющие собой разнообразные соли органических оснований. Из азотсодержащих оснований в качестве ингибиторов широкое применение находят алифатические и гетероциклические амины и их соли [2]; во многих системах лучшая защита осуществляется поверхностно-активными веществами (ПАВ) [7].

Согласно результатам работы [8] активность анионов в ингибиторах с органическими катионами зависит не только от структуры соли, но и от природы кислоты и уменьшается в следующих рядах:



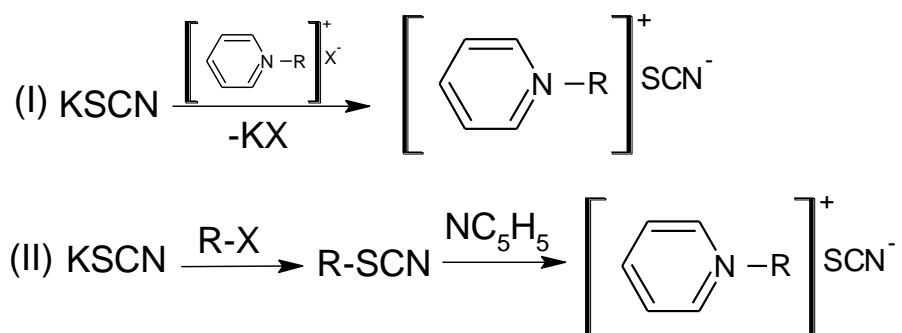
Характерно, что в кислотах наибольший защитный эффект проявляют соли содержащие органические катионы в комбинации с анионами являющимися «мягкими» основаниями I^- или SCN^- ; в качестве катионов в основном выступают катионы алифатических или гетероциклических аминов. Наибольшую известность среди гетероциклических ингибиторов получили производные пиридина, хинолина и разнообразных азолов [9] в сочетании с галоид-анионами.

Органические роданиды как ингибиторы коррозии металлов изучены в значительно меньшей степени, чем их галоидные аналоги и в основном исследованы для защиты металлов в фосфорной кислоте [10]. Известно [11], что неорганические роданиды $KSCN$, NH_4SCN по сравнению с органическими солями мало влияют на коррозию металлов, хотя играют значительную роль в перезаряде поверхности металла, придавая ей анионный характер.

В настоящей работе получены новые ингибиторы кислотной коррозии металлов - соли роданистоводородной кислоты – N-алкилпиридиний роданиды и изучена их ингибирующая способность в кислых средах.

Органические соли, как правило, принадлежат к адсорбционным ингибиторам, хотя электростатическое взаимодействие ингибитора с поверхностью металла не единственная движущая сила адсорбции. Вследствие донорно-акцепторного взаимодействия металла и ингибитора возможно образование более прочной хемосорбционной связи последнего с поверхностью. В случае исследованных нами N-алкилпиридиний роданидов сочетание в одной молекуле длинноцепочечного пиридиний катиона и легко поляризуемого аниона SCN^- может способствовать повышению адсорбции ингибитора и формированию на металле защитного слоя.

Для синтеза N-алкилпиридиний роданидов нами были использованы два метода: метатезис в водном растворе с галоидными солями пиридиния (I) и кватернизация пиридина алкилроданидами (II) по схеме:

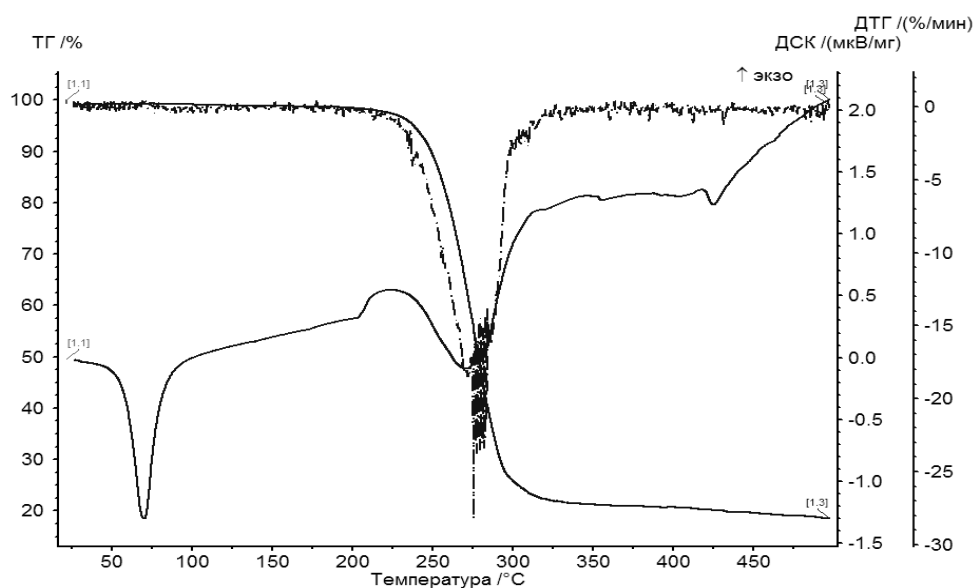


где, R: C₄H₉; C₁₀H₂₁; C₁₂H₂₅; C₁₆H₃₃.
 X: Br; Cl; Br; I.

Алкилроданиды были предварительно получены алкилированием роданида калия в условиях межфазного катализа. Алкилроданиды напоминают свойства алкилгалогенидов, реагируют с третичными аминами с образованием четвертичных солей. Эти соединения не токсичны и находят применение как инсектициды, бактерициды, гербициды, стабилизаторы смазок. Роданиды замещенного аммония известны как ингибиторы кислотной коррозии стали и как биологически активные вещества [2]. В реакции метатезиса использованы галогениды N-алкилпиридиния, полученные нами кватернизацией пиридина алкилгалогенидами. N-алкилпиридиний роданиды представляют собой густые маслянистые жидкости растворимые в воде и полярных органических растворителях, нерастворимы в эфире. Строение продуктов подтверждены данными ИК-спектроскопии и качественными тестами.

Для всех исследованных соединений была изучена термическая стабильность на воздухе в интервале температур 20-500⁰С. Как показали исследования соединения устойчивы до 200⁰С и разлагаются в одну стадию с эндотермическим эффектом при 275⁰С (рис.1). Результаты термического анализа показали, что N-алкилпиридиний роданиды могут быть использованы как ингибиторы при повышенных температурах.

Исследование ингибирующей способности N-алкилпиридиний роданидов проводили на стали Ст 3 в 2н растворах соляной, серной и фосфорной кислот.



Р и с . 1 . Термограмма N-гексадецилпиридиний роданида

Как известно [1] многие ингибиторы в концентрированных и разбавленных растворах ведут себя по разному; они могут быть эффективны в концентрированных растворах кислот, но слабо ингибируют коррозию в разбавленных кислотах. Поскольку разбавленные кислоты часто применяются на практике, например, в химико-фармацевтической промышленности для экстракции растительного сырья, при диазотировании, нитровании и т.д. поиск ингибиторов для них представляет определенный интерес. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица 1

Коэффициент торможения (γ) и степень защиты (Z,%) Ст 3 в 2н HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄ кислотах при концентрации ингибитора (N-алкилпиридиний роданидов) $4 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Время испытаний 360 час. (15 сут.) при 22°C.

№ п/п	R	C _{инг} * 10 ² моль/л	HCl		H ₂ SO ₄		H ₃ PO ₄	
			γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %
1	C ₄ H ₉	0,4	1,35	26,18	1,97	48,97	2,37	57,91
2		1	1,82	45,23	3,01	65,62	4,70	78,50
3	C ₁₀ H ₂₁	0,4	1,61	34,25	4,91	78,35	5,43	81,63
4		1	2,05	51,23	8,97	89,15	14,15	92,93
5	C ₁₂ H ₂₅	0,4	1,97	49,35	5,43	81,60	9,89	89,10
6		1	2,25	55,5	17,12	94,64	26,50	96,13
7	C ₁₆ H ₃₃	0,4	1,50	33,35	2,10	52,70	2,99	66,50
8		1	1,90	47,51	3,00	66,70	4,91	76,90

Необходимо отметить, что исследованные соединения интересны тем, что являются одновременно и четвертичными солями и катионными поверхностно-активными веществами, то есть принадлежат к таким типам органических соединений, ингибирующее действие каждого из которых хорошо известно [5]. Проведенные испытания показали, что все изученные соединения лучше защищают Ст 3 в растворах фосфорной и серной кислот. В растворах соляной кислоты степень защиты значительно меньше. В контрольном растворе без ингибитора коррозия Ст 3 наблюдалась после 10 часов испытаний, в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KSCN – через 20 часов. Четкой зависимости защитного действия солей от длины радикала не прослеживается; в ряду радикалов $C_4H_9 - C_{10}H_{21} - C_{12}H_{25}$ защитная способность увеличивается в обеих кислотах, однако при переходе к N-гексадецилпиридиний роданиду ингибирующая способность снижается. Аналогичная картина наблюдается и в ряду N-алкилпиридиний галогенидов [1 с.203], хотя N-гексадецилпиридиний галогенид – типичный ингибитор кислотной коррозии металлов. Высокие защитные свойства N-додецилпиридиний роданида вероятно связаны с оптимальной упаковкой длинноцепочечного $C_{12}H_{25}$ – радикала на поверхности металла поскольку определяющей в антикоррозионном действии как правило, является пиридиниевая часть молекулы. Как известно [11] адсорбция на стали пиридиниевых солей может осуществляться как за счет электростатического притяжения пиридиний-катиона к отрицательно заряженной поверхности металла, так и вследствие специфического дополнительного взаимодействия π -электронной плотности кольца с вакантными d-орбиталями железа (образование σ -связи). Наличие длинноцепочечных углеводородных радикалов в структуре катиона, обладающих +I – эффектом повышает π -электронную плотность кольца и способствует адсорбции катиона на поверхности металла.

Таким образом, нами синтезированы N-алкилпиридиний роданиды и исследовано их ингибирующее действие в отношении кислотной коррозии в соляной, серной и ортофосфорной кислотах. Показано, что исследованные соединения защищают сталь Ст 3 в разбавленных серной и ортофосфорной кислотах. Степень защиты – 92-96%. Максимальной защитной способностью обладает N-додецилпиридиний роданид. N-алкилпиридиний роданиды могут быть рекомендованы для создания эффективных композиционных ингибиторов коррозии углеродистых сталей в среде серной и фосфорной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Защитную способность роданидов N-алкилпиридиния изучали на шлифованных образцах стали Ст 3 в 2н. растворах HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄

при температуре 22°C в течение 360 час (15 сут.) при естественной аэрации. Концентрация ингибиторов во всех случаях составляла $4 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ – моль/л. Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом, используя образцы Ст 3 с рабочей поверхностью $12 \cdot 10^{-4}$ м² при полном погружении образцов в рабочий раствор в течение различного периода времени. Для оценки защитных свойств исследованных ингибиторов была определена скорость коррозии (K), которую рассчитывали по потере массы образцов по формуле 1:

$$K = \Delta m / S \cdot \tau \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образца, г; S – поверхность образца, м²;

τ – продолжительность воздействия коррозионной среды на образец, час.

Эффективность защитного действия ингибиторов характеризовали степенью защиты Z, %, которую рассчитывали по формуле 2:

$$Z = (K_0 - K_{\text{инг}}) / K_0 \cdot 100\% \quad (2)$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ – скорость коррозии образца без ингибитора и с ингибитором, г/м²*час

Коэффициент торможения коррозии γ рассчитан по формуле 3:

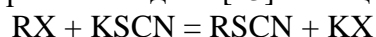
$$\gamma = \gamma_0 / \gamma \quad (3)$$

где γ и γ_0 – скорости коррозии металла соответственно в ингибированном и неингибированном растворах кислот.

Методика эксперимента и расчета скорости коррозии, коэффициента торможения и защитной эффективности исследуемых ингибиторов проведена согласно ГОСТу 9.505-86 [12].

Синтез алкилроданидов

Алкилроданиды получены алкилированием роданида калия в присутствии катализатора межфазного переноса ТЭБАХ в водном растворе по методике [13]. Реакция протекает по уравнению:



где RX (выход роданида, %; $T_{\text{кип}}^{\circ} C^0$; R_f (этилацетат:этанол 2:4,5)

C₄H₉Br (89; 180/770; 0,86)

C₁₀H₂₁Cl (85; 145/5; 0,78)

C₁₂H₂₅Br (92; 150/3; 0,70)

C₁₆H₃₃I (90; 239/25; 0,74)

Синтез N-алкилпиридиний роданидов

К раствору KSCN (0,01 моль) в 10 мл воды небольшими порциями добавляли раствор галогенида N-алкилпиридиния (0,01 моль) в 15 мл воды. Смесь перемешивали в течение 5 суток при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали на ротормном испарителе для удаления воды. К остатку добавляли хлористый метилен для растворения роданида N-алкилпиридиния. Осадок отфильтровывали,

растворитель упаривали. Продукты реакции – густые маслянистые жидкости; исключение составляет N-гексадецилпиридиний роданид, имеющий температуру плавления 60°C. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии.

ИК-спектры в области частот 4000-500 см⁻¹ для [R-NC₅H₅]SCN; выход, %; R_f(CHCl₃:CH₃OH:NH₄OH 6,5:3:0,4)

C₄H₉: ν_{C-H} 2987, 2854; ν_{SCN} 2079; ν_{C-Сар} 1608, 1507, 1413; ν_{C-Нап} 3045; 78; 0,34.

C₁₀H₂₁: ν_{C-H} 2955, 2925; ν_{SCN} 2053; ν_{C-Сар} 1600, 1520, 1433; ν_{C-Нап} 3057; 75; 0,51.

C₁₂H₂₅: ν_{C-H} 294; ν_{SCN} 2050; ν_{C-Сар} 1605, 1500; ν_{C-Нап} 3025; 72; 0,49.

C₁₆H₃₃: ν_{C-H} 2920; ν_{SCN} 2054; ν_{C-Сар} 1600, 1490; ν_{C-Нап} 3030; 76; 0,40.

Список литературы

1. Проблемы коррозии оборудования и пути их решения (материалы семинара). ООО «НТЦ при Совете главных механиков». Москва: 2007.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии М.: Химия. 1977. 352 с.
3. Рахманкулов И.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч.-тех. лит-ра «Реактив»; 1997. Т.1. 296 с.
4. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. -175 с.
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 144 с.
6. Кузнецов И.Ю. // Успехи химии. 2004. Т.73. №1. С.79–93.
7. Скокина Р.Е., Ворончихина Л.И. Защита металлов. 2003. Т.39. №3. С. 321–323.
8. Nie Shikai, Li Yufen In Proceedings of the 8-th European Symposium on Corrosion Inhibitors. V.1 Ferrara university, Ferrara. 1995. P. 353, 1113.
9. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. 2008. Т.77. №3. С. 227–241.
10. Узлюк М.В. и др. // Защита металлов. 1972. Т.8. №5. С. 589.
11. Антропов Л.И., Погребова И.С. Итоги науки и техники. Коррозия и защита металлов. Т.2. М.: ВИНТИ, 1973. С. 27.
12. ГОСТ 9.505-86 Ингибиторы кислотной коррозии. Методы исследования защитной способности при кислотном травлении металлов. Введ. 1986-18-9. М.: Изд-во стандартов 1987. 15 с.
13. Яновская Л.А. Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах М.: Химия, 1982. С. 55–56.

STUDY OF THE INHIBITING ACTION OF ORGANIC RHODANIDS IN ACID MEDIA

L.I. Voronchikhina, O.E. Zhuravlev, S.V. Vasilyeva, K.A. Smirnova

Tver State University

Department of organic chemistry

Cationic surfactants — N-alkylpyridinium rhodanides (R = C₄H₉; C₁₀H₂₁; C₁₂H₂₅; C₁₆H₃₃) were synthesized and their inhibitory effect on the corrosion

of carbon steel in 2N solutions of hydrochloric, sulfuric and phosphoric acids was studied. It is established that the compounds exhibit high effective protection in sulfuric and phosphoric acids at a concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. N-decyl- and N-dodecylpyridinium rhodanides (92-96%) exhibit a high degree of protection.

Keywords: *pyridine, corrosion, corrosion inhibitors, rhodanides.*

об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: katerina2410@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

ВАСИЛЬЕВА Светлана Валерьевна – аспирантка 1 года, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

СМИРНОВА Карина Андреевна магистрантка 1 курса, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

Поступила в редакцию 1 февраля 2019 года