

СИНТЕЗ ТА ЗАХИСНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ БІГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗИМІДАЗОЛУ

Дорошенко Т.Ф.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
відділ хімії гетероциклічних сполук, м. Київ, Україна, e-mail: tatyana-f@ukr.net

Синтезовано низку четвертинних солей бігетероциклічних похідних бензімідазолу та гравіметричним методом вивчено їх протикорозійні властивості в кислотному середовищі ($C=1$ ммоль/л, 0,1 н розчин H_2SO_4 , $t=40^\circ C$, $\tau=3$ год). Склад і будову синтезованих сполук доведено спектрами та даними елементного аналізу. Всі досліджені речовини проявляють протикорозійну активність, спостерігаються значні зміни у зовнішньому вигляді металевих зразків (до і після експерименту). Максимальна захисна дія ($Z=82,48\%$) спостерігається при наявності в четвертинних солях фенільного замісника та бромід-іону. Склад захисних поверхневих плівок на залізі визначали методом електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА) за допомогою рентгеноелектронних спектрів. Виявлено, що протикорозійна дія четвертинних солей бігетероциклічних систем відносно заліза зумовлена утворенням на його поверхні захисних плівок - міцних комплексних сполук.

Ключові слова: четвертинні солі, похідні бензімідазолу, інгібітори, кислотна корозія.

SYNTHESIS AND PROTECTIVE EFFECTIVENESS OF QUATERNARY SALTS OF BENZIMIDAZOLE'S BIGETEROCYCLIC DERIVATIVES

Doroshenko T.F.

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the
NAS of Ukraine, Department of Heterocyclic Compounds, Kyiv, Ukraine, e-mail:
tatyana-f@ukr.net

A number of quaternary salts of the benzimidazole's bigeterocyclic derivatives were synthesized and their anticorrosive properties in the acidic environment were studied by gravimetric method ($C=1$ mmol/l, 0,1 N solution H_2SO_4 , $t=40^\circ C$, $\tau=3$ h). The composition and structure of the synthesized compounds were proved by spectra and datas of elemention analysis. All tested substances exhibit anti-corrosion activity, significant changes in the appearance of metallic samples (before and after the experiment) are observed. The maximum protective effect ($Z=82,48\%$) is observed provided the presence in quaternary salt of the phenyl

substituent and bromide-ion. The composition of the protective surface membranes on iron was determined by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) using X-ray electron spectra. It is revealed that the anti-corrosion effect of quaternary salts of bigeterocyclic systems against iron is caused by the formation on its surface of protective membranes - strong complex compounds.

Keywords: quaternary salts, benzimidazole`s derivatives, inhibitors, acid corrosion.

Одним з найефективніших та економічно вигідних способів протикорозійного захисту металевих обладнань є використання інгібіторів. Набуто експериментального досвіду та досягнуто значних успіхів в області теорії дії, розробки та практики застосування інгібіторів корозії [1–3]. Але значні темпи інтенсифікації технологічних процесів та висока агресивність промислових середовищ потребують розробки нових, більш універсальних інгібіторних композицій, здатних виявляти високу протикорозійну дію у різних умовах протікання корозійних процесів.

Наразі актуальними залишаються питання створення на основі четвертинних солей деяких бігетероциклічних систем інгібіторів корозії металів, яким притаманна висока захисна дія за різних умов протікання корозійно-руйнівних процесів.

Мета дослідження: синтез та дослідження протикорозійної активності четвертинних солей бігетероциклічних похідних бензімідазолу.

Матеріали і методи дослідження.

До розчину 2,77 г (0,01 моль) гідрата 2(2'-метил-хінолил-4')бензімідазолу в 20 мл диметилформаміду приливають 2,4 г (1,71 мл) (0,02 моль) бромістого алілу та кип'ятять 1 годину. Осад світло-зеленого кольору, який випав, відфільтровують, промивають ефіром, вихід 1,6 г (40 %), $T_{пл} > 300^{\circ}C$ (з етанолу). R_f 0,78 (бензол : гексан : хлороформ : метанол 6:1:30:1). УФ-спектр, $\lambda_{макс}(lg\epsilon)$: 554 (4,56); 602 нм (4,00). Знайдено, %: С 57,6; Н 5,2; N 10,0; Br 19,0. $C_{20}H_{22}N_3BrO_2$. Обчислено, %: С 57,7; Н 5,3; N 10,1; Br 19,2.

Синтез четвертинних солей бігетероциклічних систем (рис. 1 і 2):

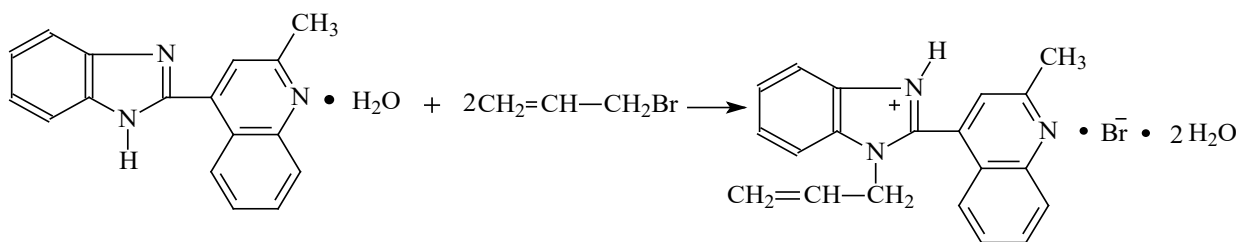


Рисунок 1. Схема синтезу дигідрата 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній броміду (II) [4].

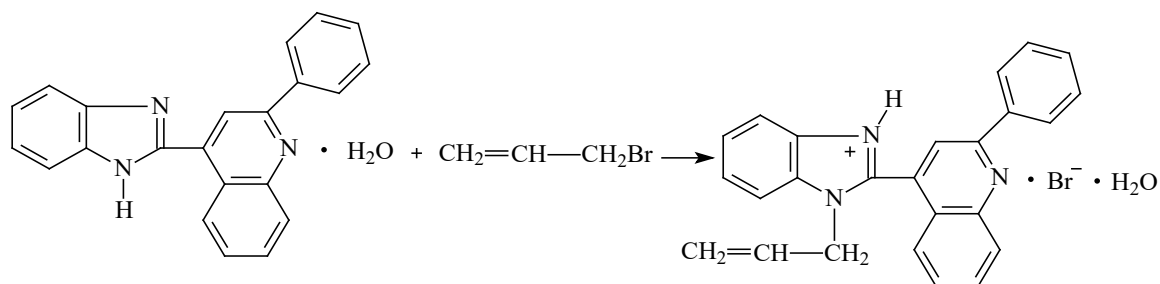


Рисунок 2. Схема синтезу дигідрата 2-феніл-4(1'-аліл-бензімідазоліо-2')хіноліній броміду (IV).

Дигідрат 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній йодид (I).

До розчину 2,77 г (0,01 моль) гідрата 2(2'-метил-хінолил-4')бензімідазолу в 30 мл ізопропілового спирту приливають 3,28 г (1,8 мл) (0,02 моль) йодистого алілу та кип'яють на водяній бані 3 години. Осад жовтого кольору, який випав, відфільтровують, промивають ефіром, вихід 1,8 г (40%), Тпл. 290-292°C (з диметилформаміду). Rf 0,64 (бензол : гексан : хлороформ : метанол 6:1:30:1). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\lg \epsilon)$: 552 (4,60); 600 нм (4,98). Знайдено, %: С 51,7; Н 4,7; N 9,0; J 27,3. C₂₀H₂₂N₃JO₂. Обчислено, %: С 51,8; Н 4,7; N 9,1; J 27,4.

До розчину 3,39 г (0,01 моль) гідрата 2-(2'-феніл-хінолил-4')бензімідазолу в 30 мл ізопропілового спирту приливають 1,71 мл (0,02 моль) бромістого алілу та кип'яють 4 години. Осад світло-зеленого кольору, який випав після охолодження реакційної маси, відфільтровують, промивають ефіром, перекристалізують з етилового спирту, вихід 2,7 г (57%), Тпл. 223-225°C. Rf 0,82

(бензол : гексан : хлороформ : метанол 6:1:30:1). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\lg\epsilon)$: 558 (4,58); 605 нм (5,03). Знайдено, %: С 62,2; Н 5,4; N 8,9; Br 16,5. $C_{25}H_{24}N_3BrO_2$. Обчислено, %: С 62,8; Н 5,1; N 8,8; Br 16,7.

Дигідрат 2-феніл-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній йодид (III).

До розчину 3,39 г (0,01 моль) гідрата 2-(2'-феніл-хінолил-4')бензімідазолу в 30 мл ізопропілового спирту приливають 1,8 мл (0,02 моль) йодистого алілу та кип'ятять 3 години. Осад жовтого кольору, який випав після охолодження реакційної маси, відфільтровують, промивають ефіром, перекристалізують декілька разів з етилового спирту, вихід 2,8 г (53%), Тпл. 180-183°C. Rf 0,84 (бензол : гексан : хлороформ : метанол 6:1:30:1). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\lg\epsilon)$: 553 (4,56); 604 нм (5,01). Знайдено, %: С 56,8; Н 4,8; N 8,2; J 23,9. $C_{25}H_{24}N_3JO_2$. Обчислено, %: С 57,2; Н 4,6; N 8,0; J 24,1.

Корозійні випробування досліджували гравіметричним методом згідно експериментальної методики [5] на 3-х паралельних сталевих зразках. Агресивне середовище – 0,1 н розчин сірчаної кислоти, температура досліду – 40°C, концентрація досліджених сполук в середовищі – 1 ммоль/л, тривалість експерименту – 3 години.

Склад поверхневих плівок на залізі, що утворюються при їх обробці в інгібованому розчині, визначали методом електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА) [6] за допомогою рентгеноелектронних спектрів, які реєструються на спектрометрі ESCA-3 фірми VG (Англія). У якості рентгенівського джерела використовували Al-анод ($h\nu = 1486.6$ еВ). Положення рентгеноелектронної лінії стандартизувалося по енергії зв'язку С 1s електронів, що дорівнює 285.0 еВ. Вакуум в камері вимірювань був не гірше $5 \cdot 10^{-7}$ Торр. Енергія аналізатора становила 50 еВ. Дані накопичувалися і оброблялися комп'ютерною системою Datasystem-3040. Енергія електронів вимірювалася з точністю ± 0.15 еВ. Для визначення товщини поверхневого шару використовувалося травлення іонами аргону. Швидкість розпилення поверхні зразка становила 30 А/хв.

Результати дослідження.

Аналіз публікацій [1-4] в області поставленої проблеми показав, що органічні сполуки, що містять бігетероцикли, ароматичні системи, азот, функціональні групи, можуть бути потенційними інгібіторами корозії.

На основі бігетероциклічних похідних бензімідазолу, які раніше було синтезовано реакцією конденсації в середовищі поліфосфорної кислоти, отримано відповідні четвертинні солі (рис. 3):

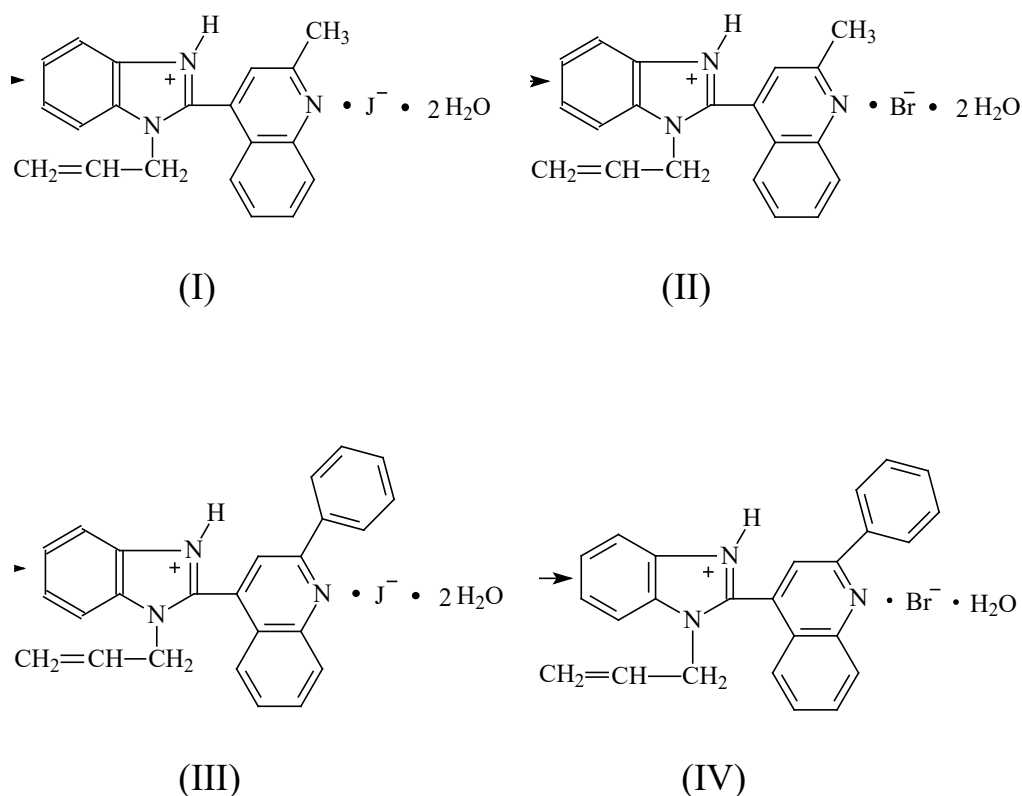



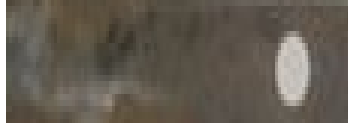


Рисунок 3. Отримання четвертинних солей.

Склад і будову сполук (I-IV) доведено спектрами та даними елементного аналізу.

За результатами гравіметричних досліджень (табл.1), як і передбачалося, всі досліджені речовини певною мірою проявляють протикорозійну активність, спостерігаються значні зміни у зовнішньому вигляді металевих зразків (до і після експерименту).

Таблиця 1. Дослідження протикорозійної активності сполук (I-IV) гравіметричним методом ($C=1$ ммоль/л, $0,1n$ H_2SO_4 , $t=40^\circ C$, $\tau=3$ год).

Сполука	Δm , г	K , г/(м ² /год)	Z , %	Вигляд зразків
I	0,06657	1,30939	32,07	
II	0,07178	1,47316	23,44	
III	0,01704	0,33698	82,48	
IV	0,05084	1,01598	47,31	

Швидкість корозії розраховували за формулою 1:

$$K = (m_1 - m_2) / S \times t, \quad (1)$$

де K – швидкість корозії, г/(м²·год);

m_1 – маса зразка до випробування, г;

m_2 – маса зразка після випробування, г;

S – площа поверхні зразка, м²;

t – тривалість дослідження, год.

Ефективність захисної дії інгібіторів корозії оцінювали за ступенем захисту (формула 2):

$$Z = [(K - K') / K] \times 100\%, \quad (2)$$

де K , K' – швидкість корозії металу без сполук (I- IV) і в їх присутності, відповідно, г/(м²·год).

Максимальна захисна дія ($Z=82,48\%$) спостерігається при введенні сполуки (III) – дигідрат 2-феніл-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній йодиду.

Захисний ефект сполуки (II) – дигідрат 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній броміду в 3,5 рази нижче, ніж у сполуки (III), що визначається наявністю метильного і фенільного замісника в молекулі та йодид- і бромід-іону відповідно.

Додаткову інформацію щодо захисного ефекту синтезованих сполук отримано дослідженням (метод ЕСХА) поверхневої захисної плівки на залізі, що утворюється при його обробці розчином, який інгібовано четвертинними солями (дигідрат 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній бромідом у сірчаній кислоті).

Експериментальний рентгеноелектронний спектр електронів дигідрат 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній броміду на золоті може бути розкладено на дві лінії однакової інтенсивності, що віддалені одна від одної на 1 еВ. Високоенергетичний пік відноситься до атома азоту, який пов'язаний з протоном. У рентгеноелектронних спектрах залізних зразків, які оброблено в інгібованому спокійному і перемішуючому розчині етилового спирту при $E=0,14$ В, напівширина $\Delta 1/2$ лінії N 1s дорівнює 2,6 еВ. Це вказує на зменшення різниці в електронному оточенні для атома азоту в молекулі. Помічено, що витримування зразків у розчинах, які містять дигідрат 2-метил-4(1'-алілбензімідазоліо-2')хіноліній бромід, призводить до істотного накопичення азоту і броміду на їх поверхні. На жаль, лінія Br 3d в контрольному досліді зі золотим зразком накладається на інтенсивні лінії-сателіти, що ускладнює визначення площі цього піку.

Згідно з отриманими даними різниця між двома лініями Fe 2P_{3/2} і N 1s для зразків, які витримано в інгібованому розчині, збільшується за рахунок зміщення лінії електронів в бік менших $E_{св}$ і збільшення $E_{св}$ Fe 2P_{3/2} електронів. Положення лінії N 1s зміщено щодо ліній N 1s-електронів у інгібіторі на 0,3 еВ. Такий зсув можна пояснити, якщо припустити, що відбувається взаємодія атомів азоту з атомами заліза. Відмінності в положенні рентгеноелектронних ліній як Fe 2P_{3/2}, так і N 1s вказують на утворення комплексних сполук між дигідрат 2-метил-4(1'-

аллілбензімідазоліо-2')хіноліній бромідом і залізом, і дають змогу стверджувати, що дигідрат 2-метил-4(1'-аллілбензімідазоліо-2')хіноліній бромід або комплекс його з залізом міцно адсорбуються на поверхні електродів. Оскільки відбувається зсув лінії N 1s в сторону менших значень, то можна сказати, що електронна щільність «перекачується» з атома заліза ($E_{св} \text{ Fe } 2P_{3/2}$ електронів збільшується) на атом азоту (утворюється комплекс з переносом заряду).

У той же час, якби комплексоутворення відбувалося за рахунок лише хінолінового азоту, то мали б спостерігати ще більші відмінності порівняно з незакомплексованим інгібітором в електронному стані атомів азоту і відповідні їм лінії були б ще більш вираженими.

Слід також зазначити, що в поверхневому шарі спостерігається декілька атомів кисню, які виникають як в результаті адсорбції кисневмісних молекул з атмосфери, так і гідроксильних груп з розчину. Гідроксильні групи можуть бути координовані атомами заліза і можуть також відтягувати електронну щільність з атомів заліза. Це також призводить до спостережуваного зсуву лінії $\text{Fe } 2P_{3/2}$ в сторону більших значень.

Висновки.

1. Максимальна захисна дія ($Z=82,48\%$) спостерігається при наявності в синтезованих сполуках фенільного замісника та бромід-іону.

2. Протикорозійна дія четвертинних солей бігетероциклічних систем відносно заліза зумовлена утворенням на його поверхні захисних плівок - міцних комплексних сполук.

Список літератури.

1. Образцов, В. Б. Ингибиторы кислотной коррозии стали: проблемы и перспективы / В. Б. Образцов, Ф. И. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 757-762.
2. Кузнецов, Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 122-131.
3. Дорошенко, Т. Ф. Параметры электронной структуры и защитное действие соединений пиридинового ряда [Текст] / Т. Ф. Дорошенко, Ю. Г. Скрыпник, С. Н. Лящук // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 543-549.
4. Романенко, И. В. Соли замещенных 2-(хино-лил-4')бензимидазола как ингибирующие добавки для кислых сред и консервационных масел [Текст] / И. В. Романенко, К. В. Романенко, Г. В Куркурин, Т. Ф. Дорошенко, С. Н. Лящук // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спецвипуск №4, 2004. –Т. 2.- С. 787-790.
5. Розенфельд И.Л., Жигалов К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. 1986. - 347 с.
6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. - М: Мир, 1987. - 600 с.