

Mecanosíntesis y caracterización química de moléculas quirales de tipo imina como potenciales inhibidores de corrosión

F. Zamora Soto, O. Coreño Alonso, R. Á. Vázquez García, M. A. Veloz Rodríguez, V. E Reyes Cruz. ferza_soto@hotmail.com

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Cd. Universitaria, C.P. 42184, Pachuca, Hgo., México.

Asesores: Dr. Oscar Coreño Alonso, Dra. Rosa Ángeles Vázquez García.

Licenciatura

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta la mecosíntesis de una familia de α -cetoiminas y α -diiminas quirales, a partir de la amina (S)-(-)- α -metilbencilamina y los compuestos dicarbonílicos aromáticos bencilo, furilo y 2,2-piridilo. Todos los productos fueron caracterizados por FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y análisis elemental. Los compuestos fueron evaluados electroquímicamente por medio de polarización lineal para medir su eficiencia como inhibidores de corrosión.

INTRODUCCION

La corrosión es uno de los principales problemas que afectan el desempeño, seguridad e integridad de los materiales. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados. A nivel mundial esta problemática se ha controlado a través del diseño de materiales, desarrollo de nuevos materiales específicos para determinados ambientes agresivos, nuevos recubrimientos y pinturas, se mejoran los diseños de las estructuras y se sintetizan nuevos productos químicos que actúen como mejores inhibidores de corrosión. Así mismo, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.^{1,2} En México una de las industrias que presenta la problemática mas grave de corrosión en cada una de las etapas que la conforman, es la refinación y el transporte del petróleo,² en la que los problemas de corrosión han sido controlados durante décadas empleando inhibidores de corrosión. En ambientes en los que predomina la presencia de hidrocarburos, el uso de inhibidores fílmicos base aminas o imidazolinas es muy conocido y representa una de las formas más prácticas y económicas para controlarla,^{3,4,5} mientras que, para medios acuosos, se emplean paquetes orgánicos base fosfonatos.^{6,7}

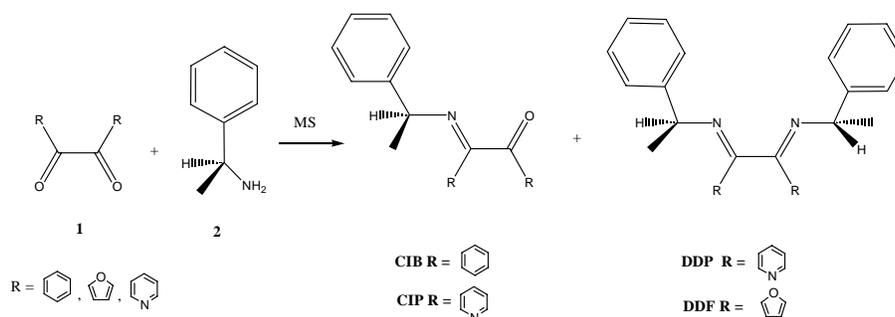
El presente trabajo está enfocado a la síntesis de moléculas con características estructurales adecuadas para ser empleadas como posibles inhibidores de corrosión. La investigación se dirige

hacia la protección superficial del acero que se ve afectada por medios ácidos amargos. El método utilizado para la síntesis de moléculas es conocido como mecanosíntesis y representa una ruta novedosa en síntesis orgánica para la obtención de compuestos de tipo imina. Así mismo, el diseño molecular es una parte esencial en el desarrollo de la investigación. Finalmente, la parte práctica y concluyente del trabajo consiste en la evaluación electroquímica con polarización potenciodinámica para conocer el comportamiento protector de los compuestos sobre la superficie metálica.

MATERIALES Y METODOS

Materiales: Se utiliza (*S*)-(-)- α -Metilbencilamina, 2,2 Piridilo, Furilo y Bencilo. Se utilizó cloruro de metileno y etanol para la purificación de los productos y cloroformo deuterado para el análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

Método: Mecanosíntesis de α -cetoiminas quirales: Se depositan en un vial de acero grado herramienta 1 equivalente de compuesto dicarbonílico (bencilo **1a**, furilo **1b**, 2,2'-piridilo **1c**) con 2 equivalentes de (*S*)-(-)- α -metilbencilamina (Esquema 1) y seis balines de acero con un peso de 8.3 g por balín. La mezcla se hace reaccionar durante 5 minutos en un molino SPEX 8000D de alta energía.



Esquema 1. Reacción general para la síntesis de α -cetoiminas y α -diiminas quirales.

Cada producto de reacción se lava de 4 a 6 veces con agua destilada en un embudo de separación, se filtran y se monitorean los avances de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF). Finalmente se purifican los productos, se caracterizan y se realiza la evaluación electroquímica, como se explicará más adelante.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las α -diiminas aromáticas quirales **DDF** y **DDP**, así como las α -cetoiminas aromáticas quirales **CIB** y **CIP** (Esquema 2) se obtuvieron vía mecanosíntesis, la reacción se lleva a cabo en 5 minutos y la purificación del producto es relativamente sencilla.

Los espectros de FT-IR- de los productos dicondensados **DDF** y **DDP** muestran una banda en 1645 y 1673 cm^{-1} , respectivamente, que se atribuyen a las señales de vibración (C=N) de los grupos imino. Así mismo, para los productos monocondensados **CIP** y **CIB** los espectros FT-IR muestran bandas de vibración en 1643 y 1628 cm^{-1} , respectivamente, que se atribuyen a las vibraciones (C=N) de los grupos imino, también se observan bandas en 1692 y 1660 cm^{-1} , respectivamente, atribuidas a las vibraciones (C=O) del grupo carbonilo. Los espectros de RMN de ^1H (figura 1), de los compuestos **DDF**, **DDP**, **CIP** y **CIB** muestran en la región de 8.6-7.0 ppm, señales múltiples que corresponden a los protones de los grupos aromáticos, en la región de 5.4-4.5 ppm se observa una señal cuádruple que corresponde a los protones de los grupos metino, en 1.6 ppm se observa una señal doble que corresponde a los protones de los grupos metilo. Los espectros de RMN de ^{13}C muestran señales para los compuestos **DDF**, **DDP**, **CIB** y **CIP** en 177, 163.5, 165.0, 165.4 ppm, que corresponden a los carbonos iminos (C=N), respectivamente. En 199.0 y 199.7 ppm se observan las señales que corresponden a los carbonos de los grupos carbonilo (C=O) de **CIB** y **CIP**, respectivamente.

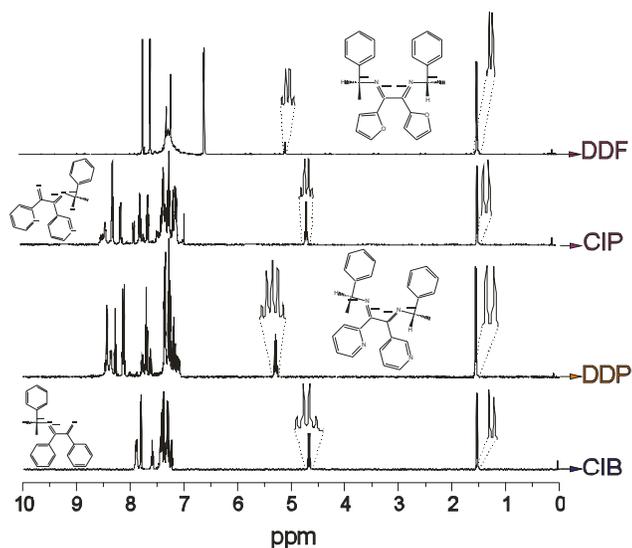


Fig. 1. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos α -cetoiminas y α -diiminas quirales sintetizadas por Mecanosíntesis.

Evaluación electroquímica.

En este apartado se presenta la evaluación electroquímica, por curvas de polarización potenciodinámica, de los compuestos con características de inhibición a la corrosión. El sistema se evalúa en ausencia y presencia de los diferentes compuestos, usando agitación.

Evaluación de α -Cetoimina del Bencilo: En la figura 3 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto **CIB** a 1000rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico muestra una ligera alteración en las corrientes de oxidación, respecto al blanco, principalmente en el intervalo de sobrepotenciales de 0.050 a 0.150 V y posteriormente tiende a comportarse igual que el blanco. Hacia la parte catódica, se observa que las corrientes, en presencia del compuesto, muestran una ligera disminución hacia sobrepotenciales mayores de -0.150 V.

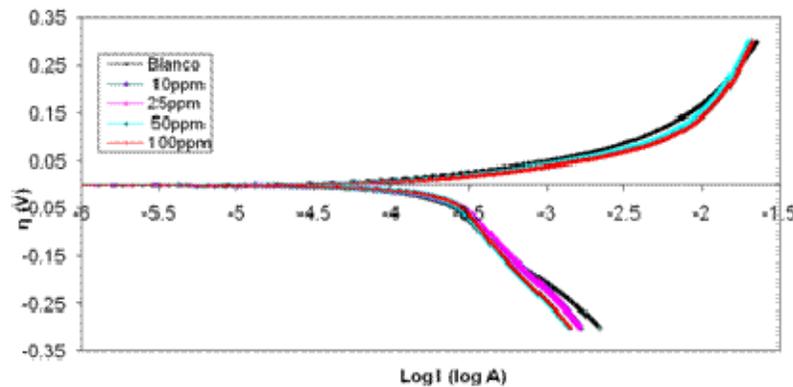


Figura 3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto CIB a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s.

Evaluación de α -Diimina del Furilo

En la figura 4 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto **DDF** a 1000 rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca un ligero aumento en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. En la parte catódica, se observa que las corrientes son menores en presencia del compuesto que en el blanco, siendo notable la disminución de casi un orden de magnitud para la concentración de 100ppm del compuesto.

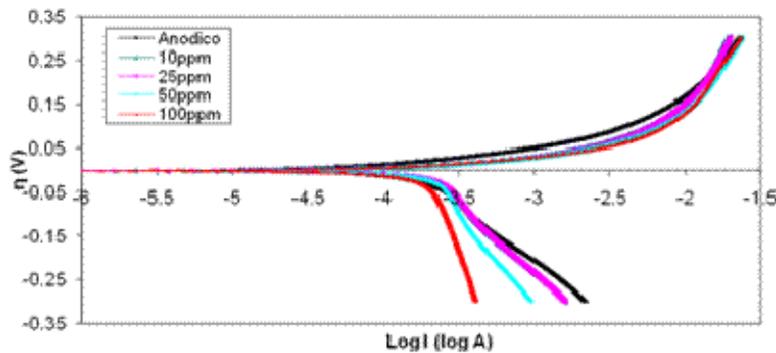


Figura 4. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto DDF a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s.

Compuesto α -Cetoimina del Piridilo: En la figura 5 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto **CIP** a 1000rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca un ligero aumento en las corrientes de oxidación, respecto al blanco en el intervalo de sobrepotenciales de 0.05 a 0.150 V, pero después presentan un cambio de pendiente hasta tomar los mismos valores que el blanco a sobrepotenciales mayores a 0.150 V. El efecto es contrario hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son menores que en el blanco y que el efecto inhibitorio aumenta conforme aumenta la concentración siendo la concentración de 100ppm la que presenta mayor efecto inhibitorio.

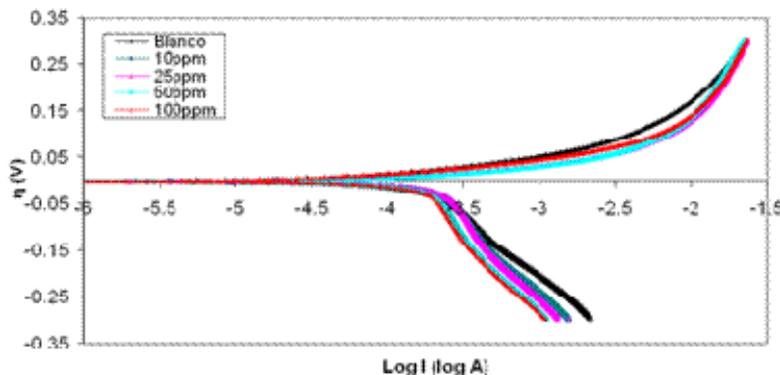


Figura 5. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto CIP a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s.

Compuesto α -Diimina del Piridilo: En la figura 6 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto **DDP** a 1000rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico, al igual que los compuestos anteriores provoca un ligero aumento en las corrientes de oxidación, respecto al blanco, pero éste se muestra desde las primeras etapas del barrido y es únicamente hacia sobrepotenciales mayores de 0.150 V que se observa un cambio en la pendiente llevando a las corrientes a la misma magnitud del blanco. El efecto hacia la parte catódica es mucho menor que con los compuestos anteriores, sin embargo es

posible observar que hacia sobrepotenciales mayores a -0.150 V las corrientes en presencia del compuesto disminuyen respecto al blanco.

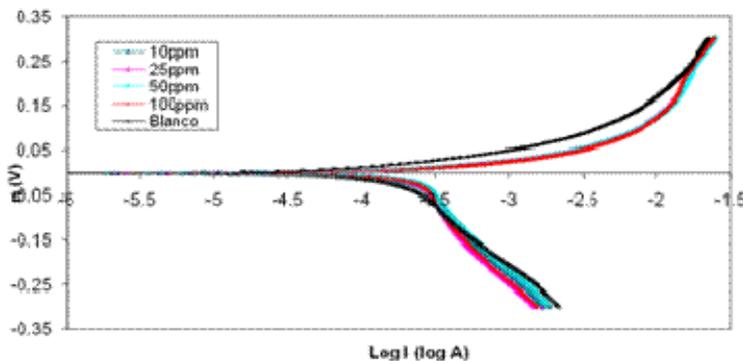


Figura 6. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm del compuesto D a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s .

CONCLUSIONES

La síntesis de compuestos de tipo α -cetoimina y α -diiminas aromáticas quirales, es factible a través del método de Mecanosíntesis. Los productos se obtienen en rendimientos adecuados, los tiempos de reacción son cortos y la purificación de los productos es sencilla. El método de Mecanosíntesis se realizó en ausencia de catalizadores, disolventes y agentes secantes. Hasta el momento todos los compuestos presentan características inhibitorias de la corrosión de acuerdo con su evaluación electroquímica, siendo más evidente para el compuesto α -diimina de furilo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto SEP-CONACyT (proyecto CB-023889) por la beca otorgada.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ H. H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook 2da ed. Ed. R. W. Revie, John Wiley & Sons, Londres, **2000**.
- ² G. S. José Fernando, Z. R. Luís Silvestre, A. E. Elsa Miriam **2005** Desarrollo y análisis de inhibidores de corrosión para medios básicos amargos 2005.
- ³ W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 5, 1751.
- ⁴ F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel *Corrosion* 2000, 56, 733.
- ⁵ José Fernando G. S, Luís Silvestre Z. R, Elsa Miriam A. E. **2005** Desarrollo y análisis de inhibidores de corrosión para medios básicos amargos.
- ⁶ I. Dreła, P. Falewicz, S. Kuczkowska *Wat. Res.* **1998**.
- ⁷ P. Falewicz, S. Kuczkowska *Werkstoffe Korrosion* **1992**