

УДК 620.197.3

О.С. ШЕПЕЛЕНКО¹, В.Г. ШТАМБУРГ², В.Б. ДІСТАНОВ¹, Б.В. УСПЕНСЬКИЙ¹,
В.В. ШТАМБУРГ¹, К.А. БУДЬОННА¹, С.А. ЛЕЩЕНКО¹

ПОДАНДИ ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків
²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Запропоновано використання подандів – відкритоланцюгових аналогів краун-ефірів – як високоефективних інгібіторів корозії конструкційних матеріалів: сплавів алюмінію, заліза (сталі), міді у водних розчинах. Квантово-хімічними розрахунками показано вплив природи та кількості гетероатомів, довжини бічних радикалів на захисну здатність таких сполук.

Одним з найпоширеніших методів захисту металів, зокрема, багатоелектродних замкнених охолоджувальних систем, є інгібування робочого середовища. Постійно зростаючі вимоги до еколо-

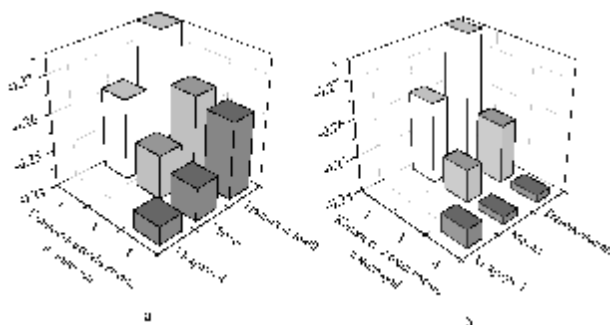
гічної безпеки та економічності при експлуатації такого обладнання стимулюють постійний пошук більш ефективних та менш токсичних інгібіторів. Серед інгібіторів корозії значне місце посідають

речовини комплексоутворюючого типу, механізм захисної дії яких доволі складний [1], а підходом до підбору інгібіторів такого типу є визначення констант дисоціації та розчинності комплексів металу, що захищається. Вважається, що з підвищенням стабільності комплексів, які утворилися на кородуючій поверхні, та зменшенням їх розчинності зростає захисна здатність таких інгібіторів [1,2]. Однак відомі високоефективні інгібітори, що утворюють в корозивному середовищі добре розчинні комплекси [1], захисну дію яких пов'язують з інгібуючим впливом розчинених комплексів, тому широкий спектр механізмів захисту практично унеможливорює прогнозування взаємозв'язку структури комплексону та її впливу на корозійний процес.

До органічних сполук, що можуть утворювати міцні комплекси з катіонами металів, входять краун-ефіри та їх відкритоланцюгові аналоги, поданди. Ці унікальні класи речовин, дають можливість вивчення впливу таких факторів, як розмір кола або кількість гетероатомів ланцюга та їх природа, заміщення бокових радикалів на процеси комплексоутворення, в яких означені сполуки можуть бути лігандами. Та, наразі, невивченим аспектом залишається вплив цих речовин на процеси корозійного руйнування конструкційних металів і сплавів. Особливістю взаємодії краун-ефірів з металами, що кородують, є утворення зв'язків між їх гетероатомами та активними центрами поверхні, причому, зважаючи на суворо фіксований розмір циклу, молекула краун-ефіру може утворювати відповідний комплекс лише з активною ділянкою певного розміру. Зважаючи на нерівномірність розподілу розміру активних центрів вздовж кородуючої поверхні, ступінь її заповнення такими молекулами має бути невисоким. При використанні ж подандів через відсутність у них циклічної структури вдається уникнути стеричних ускладнень, пов'язаних з комплексоутворюючою взаємодією гетероатомів з металом, тому поданди під впливом утворених з металом зв'язків ніби «накручуються» на активну ділянку, утворюючи комплекс та блокуючи активну зону поверхні.

Для групи однотипних реакцій сприйнятливість реакційного центра до дії реагентів (в даному випадку – іонів металів) обумовлена значною мірою стійкістю утвореного субстратом і реагентом перехідного стану, тобто енергії активації реакції. Квантово-хімічна теорія реакційної здатності органічних речовин передбачає підхід до кореляції енергій активації – так зване наближення ізольованої молекули, в основі якого постулат, що енергія активації тісно пов'язана з величиною електронної густини на реакційному центрі [3]. Тобто, заряд дентатних центрів подандів корелює з їх донорними властивостями і при його варіюванні можна очікувати високих результатів у інгібуванні такими сполуками корозії. Для посилення заряду ден-

татних гетероатомів подандів перспективним, на наш погляд, є спрямоване введення до складу молекул високополяризованих кінцевих груп, таких як, наприклад, триалкіламонієва або ж карбамідна з високими позитивними зарядами на нітрогені. Під впливом від'ємного індуктивного ефекту, що чиниться на молекулу нітрогеном, негативний заряд зосереджується на гетероатомах, посилюючи їх оснунві властивості, зокрема при координуванні металів. Окрім того, введення в молекулу поданду таких радикалів збільшує вірогідність утворення адсорбційних зв'язків з негативно зарядженими ділянками кородуючої поверхні, збільшуючи ступінь її заповнення подандами або комплексами. Для обґрунтування перспективних об'єктів було проведено квантово-хімічні розрахунки подандів за допомогою програми «HyperChem» (версія 8.07, метод РМ3 за алгоритмом Polak-Ribiere) з метою з'ясування впливу довжини поліефірного ланцюга та природи бічних замісників на заряд дентатних центрів (рисунок). Розрахунки енергетичної структури молекул довели, що вплив триалкіламонієвого кінцевого радикалу на дентатні центри значно вищий за дію метильного, причому, вплив на кінцевий атом кисню значно сильніший, ніж на розташовані всередині молекули. Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків демонструє зростання від'ємного заряду ближніх до зарядженого радикалу атомів кисню, що відображає посилення їх донорно-акцепторних властивостей.



Залежність заряду на крайніх (а) та середніх (б) атомах кисню від довжини поліефірного ланцюга подандів з триалкіламонієвими та метильними бічними радикалами.

Негативний заряд на кисні ододентатних подандів значно вищий за інші, довші структури, оскільки на ефірну групу одночасно впливають два заряджені радикали, та, під впливом індуктивного ефекту, електронна густина перерозподіляється на кисень з боку обох кінцевих замісників. Збільшення ж довжини поліефірного ланцюга спричиняє «перетікання» негативного заряду на інші дентатні центри молекули, однак, з огляду на низьку електронну провідність етиленових місточків, заряд не розподіляється рівномірно по всіх гетероатомах, а збільшується в напрямі від середини молекули до

Поданди, перспективні для використання як інгібітори корозії

Назва	Формула	Позначення
1,8-ди(триметиламоній)-3,6-діоксаоктану дибромід	$\text{Me}_3\text{N}^+\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{NMe}_3^+ \cdot 2\text{Br}^-$	поданд I
1,8-ди(триетиламоній)-3,6-діоксаоктану дибромід	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{NEt}_3^+ \cdot 2\text{Br}^-$	поданд II
1,5-ди(триетиламоній)-3-оксапентану дибромід	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{NEt}_3^+ \cdot 2\text{Br}^-$	поданд III
1,8-ди(три- <i>n</i> -бутиламоній)-3,6-діоксаоктану дибромід	$\text{Bu}_3\text{N}^+\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{NBu}_3^+ \cdot 2\text{Br}^-$	поданд IV
1,8-ди-S-тіуроній-3,6-діоксаоктану дибромід	$^+\text{NH}_2=\text{C}-\text{S}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{S}-\text{C}=\text{NH}_2^+ \cdot 2\text{Br}^-$	поданд V

її боків. З наведеного витікає, що перспективними, як інгібітори корозії, вбачаються поданди, які містять на кінцях короткого (полі)ефірного ланцюга четвертинні амонієві (поданди I–IV) та тіуронієві (поданд V) замісники (таблиця).

Синтез означених подандів виконували способом, описаним в [4–5].

Корозійні випробування зразків, виготовлених з міді, сталі та алюмінію, здійснювали при 298 K у водному фоновому розчині складу, мг/дм³: натрію сульфат – 148, натрію хлорид – 165, натрію карбонат – 138, що передбачено ГОСТ 28024 89. Швидкість корозії визначали методом поляризаційного опору [6], а ступінь захисту від

корозії оцінювали як $Z = \frac{i_0 - i_k}{i_0} 100\%$, де i_0 та i_k

– швидкість корозії у фоновому та інгібованому розчинах.

За результатами корозійних досліджень визначено, що поданди I–IV з амонієвими замісниками на кінцях ланцюга в кількості 1,5 ммоль/дм³ виявляють значну захисну дію за відношенням до алюмінію ($Z=43-85\%$), причому ефективність поданду III майже на 20% вища за Z поданду II з довшим ланцюгом та такими ж бічними радикалами. Збільшення концентрації подандів призводить до подальшого зростання ступеня захисту. Водночас, дані сполуки дещо стимулюють розчинення сталі та міді. Для пояснення впливу подандів I–IV на корозійну стійкість конструкційних металів квантово-хімічними методами розраховували енергетичну та просторову структури їх комплексів. Виявилось, що означені поданди, маючи в своїй структурі кисневі дентатні центри з «жорсткими» лужними властивостями, утворюють міцні комплекси з алюмінієм. Натомість, квантово-хімічна оптимізація комплексів більш «м'яких» заліза і, тим паче, міді з такими лігандами не дозволяє знайти рівноважну структуру, яка б мала мінімум енергії, що вказує на неможливість існування таких комплексів. Наявність кореляції захисного ефекту (для алюмінію) та швидкості корозії сталі з

величинами заряду на нітрогенах подандів I–IV, які залежать від довжини та донорних властивостей алкільних замісників, дає підстави стверджувати, що такі комплексони проявляють екрануючий захисний ефект. Для блокування дентатних атомів ліганду в розчин було введено катіони цинку, як комплексоутворювача, у вигляді розчинної солі в мольному співвідношенні до поданду як 1–1. При цьому Z для алюмінію майже не змінився, але спостерігали повне пригнічення пітингоутворення, що, імовірно, є наслідком витіснення цинку з комплексів в приелектродному шарі більш активними іонами алюмінію з наступним утворенням нерозчинного гідроксиду цинку та блокування ним поверхні металу. Найбільший інгібіторний вплив цинкові комплекси подандів I–IV виявили до сталі (ступінь захисту до 96%), що навіть вище за індивідуальну захисну спроможність іонів Zn^{2+} ($Z=62\%$). Але інгібування міді такими комплексами залишилось недостатнім ($Z=20-46\%$).

Максимальну з досліджених комплексонів захисну здатність по відношенню до міді та алюмінію виявив поданд V, який, на відміну від попередньо розглянутих сполук, має в своїй структурі одночасно і «жорстку» основу – кисень, який міцно зв'язує алюміній, і сульфур, що гарно координується з «м'якою» кислотою – міддю, наявною також в складі дослідженого нами сплаву Д16. При введенні його у фоновий розчин в кількості 1,5 мМ ступінь захисту Cu та Al склав майже 90%. Збільшення концентрації на порядок покращує його захисні властивості за відношенням до алюмінію ($Z=98\%$), проте, ступінь захисту міді зменшується, що свідчить про нестачу комплексоутворювача в приелектродному шарі. Однак, для захисту сталі від корозії цей комплексон виявився малоєфективним ($Z=18\%$)

Таким чином, перспективним вбачається подальше вивчення інгібіторних властивостей подандів, а оптимізація їх захисного ефекту в умовах корозії багатоелектродних систем має зводитись до пошуку речовин, які одночасно інгібують всі конструкційні метали, що може бути реалізовано варіюванням природи комплексоутворювача, гетероатомів

подандів та їх бічних замісників, а також введенням в розчин окисників, які створюють умови для комплексоутворення та формування стійкої захисної плівки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. — 2004. — Т.73. — № 1. — С.79-93.

2. Ткаленко Д.А., Омельчук А.О., Вишневська Ю.П. // Укр. хім. журн. — 2009. — Т.75. — № 7. — С.52-56.

3. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. — Ростов на Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. — 470 с.

4. Пат. 1781203 РФ, МКИ С 07 С 43/32 Способ получения триэтилортоформиата // Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Козак И.Ю., и др. — № 4821477; Заявл. 08.11.1993; Опубл. 15.12.1992 Бюл. Изобр. № 46.

5. Получение триалкилортоформиатов в условиях межфазного катализа / Пристыкин Л.М., Штамбург В.Г., Дмитренко А.А. и др. // Доп. НАН України. — 1995. — № 7. — С.114-117.

6. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. — К.: Академперіодика, 2007.

Надійшла до редакції 11.05.11