

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 547.759.4:620.197.3

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗО (1,2-а) АЗЕПИНИЯ –
ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

© 1994 г. И. Н. Курмакова, С. В. Грузнова, А. М. Демченко, К. Г. Назаренко, А. П. Третьяк

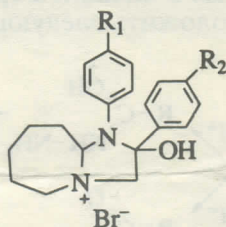
Черниговский государственный педагогический институт

Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Синтезированы новые производные имидазо (1,2-а) азепиния, которые в кислых средах проявляют высокие защитные свойства, не снижающиеся с повышением температуры и обусловленные хемосорбционным взаимодействием ингибитора с металлом.

Соединения, содержащие имидазолиниевое кольцо, конденсированное с гидрированным азепином, обеспечивают высокую защиту углеродистых сталей в кислых средах [1].

Проведен синтез новых бромидов 1,2-диарил-2-гидрокси-3,5,6,7,8,9-гексагидро-2Н-имидазо (1,2-а) азепиния общей формулы



- В том числе I: $R_1 = H; R_2 = H;$ *Ун 6*
 II: $R_1 = H; R_2 = Cl;$ *Ун 7*
 III: $R_1 = OCH_3; R_2 = Cl;$ *Ун 4*
 IV: $R_1 = OCH_3; R_2 = OCH_3;$ *Ун 8*
 V: $R_1 = Br; R_2 = OCH_3.$ *Ун 1.*

Соединения получены в результате конденсации 2-N-арил-4,5,6,7-тетрагидро-3Н-азепина с α -галогенкетонами в растворителях различной полярности. Состав и строение веществ доказаны на основании спектров ПМР, а данные элементного анализа соответствуют расчетным.

Коррозионные испытания проводили весовым методом при температуре 20 (6 ч), 40 (1 ч) и 60°C (1 ч). Использовали образцы стали Ст45 цилиндрической формы ($\varnothing = 14$ мм, $h = 15$ мм). Коррозионная среда – 10%-ный раствор HCl. Концентрация ингибитора 0.5 г/л. Ингибитор вводили в виде раствора в этаноле, установив предварительно, что присутствие этанола не влияет на защитные свойства. Экспериментальные данные статистически обрабатывали для уровня значимости 0,95 [2], определяя степень защитного действия Z_m .

Электрохимические измерения проводили в 0.1 М растворах соляной кислоты при температуре 20, 40 и 60°C с помощью потенциостата П-5848 по методике, описанной в [1]. Потенциалы даны относительно хлоридсеребряного электрода. Оп-

ределяли наклоны катодных (b_c) и анодных (b_a) поляризационных кривых, а также степень торможения катодного и анодного парциальных процессов (Z_k и Z_a) при -0.64 и -0.40 В соответственно.

Потенциостатическую хронограмму тока ($i-t$) при исследовании ингибирования катодного процесса регистрировали при потенциале на 0.3 В ниже стационарного потенциала свободной коррозии без ингибитора. Раствор перемешивали магнитной мешалкой (частота 80 - 100 об/мин). Экспериментальные данные обрабатывали в координатах: $\ln i-t$, $\ln \Delta i - \ln t$, $\ln \gamma - \ln t$, $\Delta i - \ln t$, $\ln \ln i / i_{\infty} - t$, $\ln \ln \gamma - \ln i$ по оригинальной программе на персональном компьютере.

Исследованные вещества проявляют высокие защитные свойства (табл. 1). Введение заместителей несколько улучшает ингибирующее действие, не снижающееся с повышением температуры.

Электрохимические параметры коррозионного процесса приведены в табл. 2.

Соединение I, не содержащее заместителей, при любой температуре повышает наклон катодных и снижает наклон анодных тафелевых участков, повышает на 60 - 80 мВ потенциал свободной коррозии. С повышением температуры Z_k и Z_a возрастают.

Акцепторный заместитель во втором бензольном кольце (производное II) практически не влияет на защитное действие, что прослеживается по всем электрохимическим параметрам. Если

Таблица 1. Степень защиты стали в 10% HCl производными имидазо (1,2-а) азепиния Z_m , %

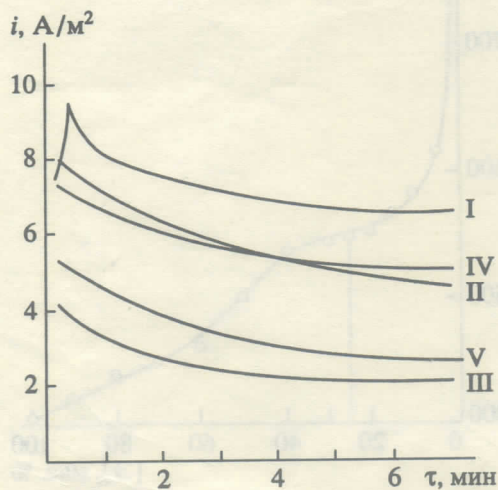
Производное	20°C	40°C	60°C
<i>Ун 6</i> I	94.1 ± 0.3	89.0 ± 0.6	89.9 ± 0.6
<i>Ун 7</i> II	96.6 ± 0.4	90.0 ± 0.6	94.3 ± 1.0
<i>Ун 4</i> III	97.0 ± 0.4	94.5 ± 0.6	95.6 ± 0.5
<i>Ун 8</i> IV	96.1 ± 0.5	95.7 ± 0.4	95.1 ± 0.6
<i>Ун 1.</i> V	96.8 ± 0.4	93.2 ± 0.6	93.4 ± 0.6

Таблица 2. Электрохимические параметры коррозии стали Ст45 в 0.1 М соляной кислоте

Производное	b_k	b_a	20°C			40°C			60°C						
			$-E_{\text{корр}}, \text{МВ}$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$	b_k	b_a	$-E_{\text{корр}}, \text{МВ}$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$	b_k	b_a	$-E_{\text{корр}}, \text{МВ}$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$
Фон	0.13	0.09	550			0.13	0.09	550			0.10	0.09	550		
I ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}$)	0.16	0.05	490	84.5	84.1	0.16	0.05	480	89.5	96.0	0.15	0.05	470	93.4	98.7
II ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}$)	0.17	0.06	480	80.5	93.0	0.16	0.06	480	87.4	96.0	0.16	0.05	480	95.3	98.7
III ($R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{Cl}$) (ч)	0.08	0.05	460	85.2	93.6	0.08	0.06	460	92.4	96.0	0.08	0.06	330	91.9	86.1
IV ($R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{OCH}_3$)	0.11	0.04	410	79.6	99.0	0.12	0.04	450	93.4	98.4	0.06	0.05	420	80.5	99.6
V ($R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{OCH}_3$) (г)	0.07	0.04	410	84.5	99.2	0.14	0.05	450	94.5	98.0	0.15	0.07	380	92.4	82.1

одновременно с упомянутым акцепторным весте электронодонорный заместитель в первое кольцо, непосредственно связанное с азотом имидазольного цикла (III), то наклон катодных кривых значительно снижается, а потенциал свободной коррозии повышается, возрастает Z_k . При замене акцепторного заместителя во втором положении на донорный (IV) наклон катодных поляризационных кривых и потенциал коррозии повышаются, увеличивается Z_a при 20 и 40°C (данные при 60°C не сравнимы). Замена в первом положении OCH_3 на Br (производное V) меняет электрохимические параметры неоднозначно, но оставляет Z_k и Z_a достаточно высокими.

В сравнении с производным I производное III повышает потенциал коррозии и практически не изменяет Z_k и Z_a , а производное IV снижает b_k , повышает потенциал свободной коррозии, мало изменяет Z_k и увеличивает Z_a .



Хронограммы катодного тока на стали Ст45 в 0.1 М HCl после введения 0.5 г/л ингибитора. Римские цифры – номер соединения.

Таким образом, усиление защитного действия производных имидазо (1,2-а) азепиния происходит при введении донорного заместителя в кольцо, находящееся во втором положении системы.

Как видно на рисунке, с введением заместителей элиминируется начальный пик на хронограмме катодного тока после ввода ингибитора в раствор. Время достижения адсорбционного равновесия имеет порядок 300 с. Все $i-t$ -кривые, полученные с веществами, имеющими заместители, линеаризуются в координатах $\Delta i - \ln t$. Таким образом, защитные свойства производных имидазо (1,2-а) азепиния могут быть описаны в рамках адсорбции на равномерно неоднородной поверхности с созданием блокировочного эффекта [3].

Итак, производные имидазо (1,2-а) азепиния проявляют в кислых средах высокие защитные свойства, которые не снижаются с повышением температуры и обусловлены специфическим хемосорбционным взаимодействием ингибитора с металлом. Исследованные производные могут найти применение в качестве ингибиторов кислотной коррозии углеродистых, а возможно и других конструкционных сталей. Поиск новых ингибиторов этого класса следует вести среди соединений, имеющих донорный заместитель во втором кольце.

Авторы выражают благодарность А.В. Пенькову за помощь в математической обработке результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грузнова С.В., Курмакова И.Н. и др. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 6. С. 1020.
2. Майборода В.Д., Максимова С.Г., Орлик Ю.Г. Решение задач по химии с использованием программируемых микрокалькуляторов. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1988. 157 с.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.