

УДК 620.197.3:547.14

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ГЕТЕРОЦИКЛА НА ИНГИБИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 1997 г. В. Г. Старчак, И. Н. Курмакова, В. А. Анищенко, Н. А. Фортунова, В. Н. Челябинева, Н. В. Черницова, К. Г. Назаренко

Черниговский технологический институт, Украина

Поступила в редакцию 16.05.96 г

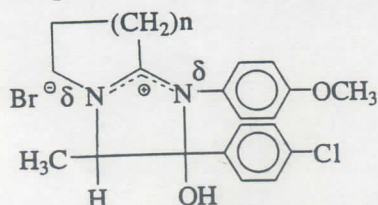
Исследована ингибирующая способность гетеробифиделических систем (ГБЦС), включающих имидазольный фрагмент, в зависимости от величины азотсодержащего гетероцикла (C₄–C₆). Показано, что максимальную эффективность защиты имеет ГБЦС с 7-членным циклом (азепинием). Интерпретация результатов дана с точки зрения концепции J- и F-напряжения.

Азотсодержащие гетероциклические соединения, включающие имидазольный фрагмент, проявляют достаточно высокую ингибирующую способность [1–5]. Однако сведения о влиянии величины цикла, конденсированного с имидазольным кольцом, на противокоррозионную активность чрезвычайно ограничены [1, 6, 7].

В настоящей работе исследована противокоррозионная активность бромидов имидазо[1,2-а]пирролия, пиридиния и азепиния с одинаковыми (+R)-заместителями в бензольных кольцах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Состав и строение веществ общей формулы



(n = 1–3) доказаны на основе спектров ПМР, а данные элементного анализа соответствуют расчетным.

Ингибирующее действие гетеробифиделических систем (ГБЦС) оценивали электрохимическим методом на отожженной стали 45 в растворах HCl с pH от 0 до 2 (потенциостат П-5848) по известным методикам [8–12]. Поляризационные кривые (20 мВ/мин) торцевого электрода, выпрессованного во фторопластовый кожух, сняты от потенциала его свободной коррозии в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, потенциал пересчитан на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – Pt. Температура измерений – 20°C. Коэффициенты ингибирования: γ_c , γ_k , γ_a и γ_x соответственно электрохимической коррозии в целом, ее катодной и анодной реакций, “химической” коррозии, а также результирующий коэффициент γ и частные вклады в него $\gamma = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4$, γ_1 и γ_2 – активационные (кинетические), γ_3 – блокировочный и γ_4 – энергетический определяли по ранее описанной методике [3, 4, 8–14]. Маловероятные данные отбрасывали с учетом Q-критерия. Стандартная ошибка при числе измерений n = 6, коэффициенте Стьюдента t = 2.57 (с вероятностью 0.95) равна ±5–10% [15].

Таблица 1. Ингибирующая активность гетероциклов (C_{Ин} = 0.5 ммоль/л)*

N-гетероцикл	pH	γ_c	γ_k	γ_a	γ_x	γ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$\beta_3 \times 10^{-3}$	$\beta_{кп} \times 10^{-3}$
5-членный	2	2.6	1.7	8.9	9.3	24.2	2.3	1.6	3.7	1.8	4.1	1.6
	1	5.1	2.1	15.5	14.1	71.9	3.4	1.7	3.9	3.2	18.2	3.6
	0	8.3	3.0	53.7	58.9	488.9	5.1	2.8	14.9	2.3	245.5	29.6
6-членный	2	2.8	2.0	4.5	10.0	28.0	1.7	1.9	4.8	1.8	6.9	2.5
	1	5.1	2.6	32.4	38.6	194.3	3.7	2.0	5.8	4.5	70.8	13.9
	0	11.7	3.1	147.9	295.1	3452.7	8.1	2.9	49.0	3.0	794.3	67.9
7-членный	2	5.4	3.2	31.6	52.5	283.5	3.6	2.2	9.7	3.7	36.3	6.7
	1	6.6	3.5	38.9	49.2	324.7	3.8	2.3	7.6	4.9	74.1	11.2
	0	13.2	4.6	147.9	354.8	4676.0	7.8	3.3	69.9	2.6	933.3	70.8

* γ_k и γ_a – при $\phi_k = -0.5$ и $\phi_a = -0.18$ В; β_3 , $\beta_{кп}$ – при $\phi_k = -0.5$ В; $\beta_{кп}$ без Ин: 692, 1513, 2630 соответственно при pH 2; 1, 0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1–4. В ингибированных средах потенциал коррозии выше на 30–80 мВ, т.е. вблизи $E_{кор}$ преимущественно тормозится анодное растворение металла (табл. 1, рис. 1). Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов удовлетворительно коррелируют с коэффициентами ингибирования: с введением ингибиторов (Ин) тафелевы константы a_k и a_a возрастают, например при рН 0 – на 80–180 мВ (рис. 1).

Кинетические параметры катодного выделения водорода (рис. 2а) в растворах с $x C_{H^+}$ и $(1-x) C_{Cl^-}$, т.е. с постоянной концентрацией хлоридного фона – 1 моль/л, удовлетворительно соответствуют модели замедленного разряда. Порядок реакции по ионам водорода [7, 8]:

5-членный	6-членный	7-членный	Фон
0.96	1.0	0.99	0.98.

Исследованные ГБЦС-ингибиторы с преобладающим торможением “химического” механизма коррозии, усиливающимся при повышении кислотности раствора и увеличении цикла (рис. 3). Практически по всем показателям защиты ГБЦС можно расположить в ряд: 7 > 6 > 5 (рис. 3). При всех рН преобладает блокировочный эффект, увеличивающийся при понижении рН и повышении числа атомов углерода в цикле: экранирующее действие 7-членного цикла в 4.7 раза больше, чем 5-членного и в 1.4 раза – чем 6-членного (рН 0). ГБЦС с 7-членным N-гетероциклом максимально повышает эффект катодной защиты, зависящий от рН (рис. 2б). $i-t$ кривые спада тока в цепи потенциостатируемого ($\phi_k = -0.5$ В) электрода (рис. 4, табл. 2) подтверждают блокировочный и энергетический механизм действия Ин на равномерно-неоднородной поверхности [10]. Адсорбция ГБЦС подчиняется изотерме Темкина [10]. Изучение кинетики адсорбции (ее скорости и времени) при ингибировании катодного выделения водорода показало, что адсорбция имеет явно выраженный хемосорбционный характер. Об этом свидетельствует достаточно большое время (>10 мин) установления адсорбционного равновесия.

Более высокое торможение анодной реакции, превышающее γ_k у ГБЦС с 5-, 6- и 7-членными заместителями во всех средах соответственно в 5.2–17.9; 2.3–47.7 и 9.9–32.0 раза, свидетельствует о преимущественной блокировке ими анодных участков.

Ингибирующая активность изученных ГБЦС возрастает практически по всем показателям с понижением рН в связи с увеличением глубины протонирования ингибиторов с повышением концентрации ионов водорода.

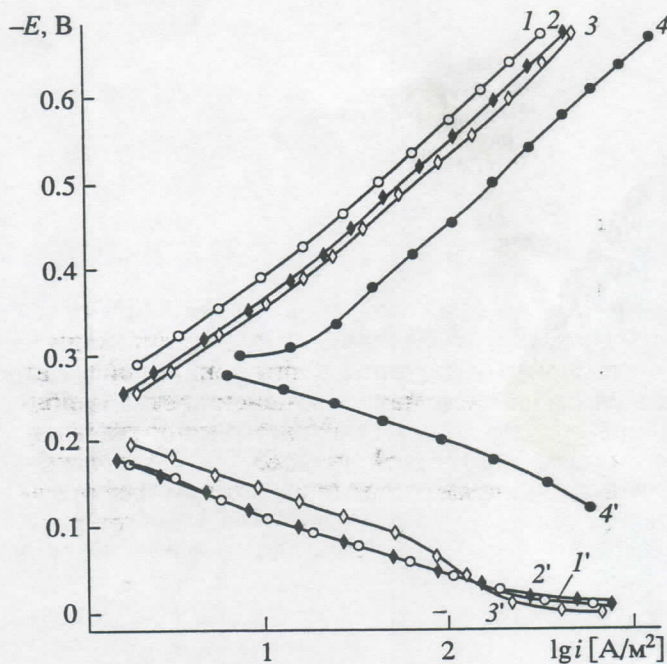


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 45 в 1 М НСl: 1–4 – катодные, 1'–4' – анодные. Число членов в N-гетероцикле: 1, 1' – 7; 2, 2' – 6; 3, 3' – 5; 4, 4' – без Ин.

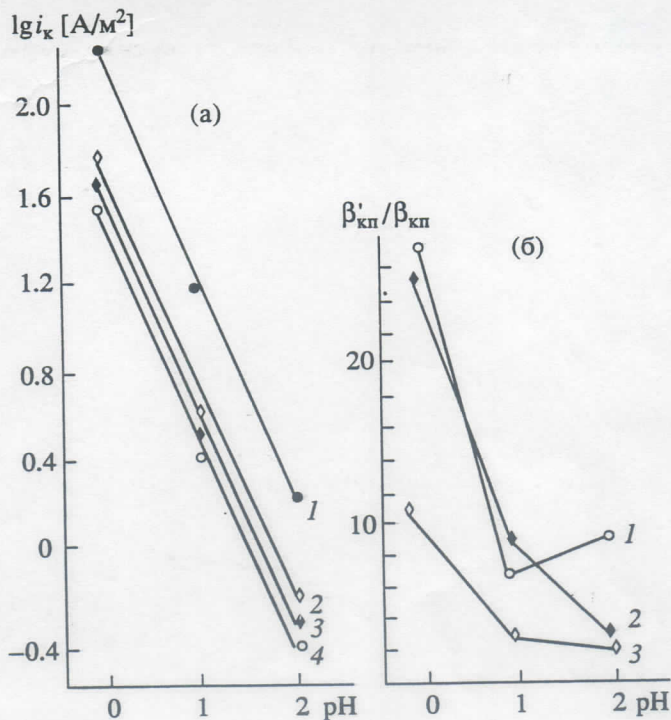


Рис. 2. Зависимость $lgi_k = f(pH)$ (а) и $\beta'_{кп} / \beta_{кп}$ (б) от рН: а: 1 – без Ин. Атомов С в N-гетероцикле: 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6. б: Атомов С в N-гетероцикле 1 – 6, 2 – 5, 3 – 4.

Полученные результаты объясняются довольно высокой хелатообразующей активностью ГБЦС, зависящей от величины N-гетероцикла, конденсированного с имидазольным фрагментом. Корреляция между ингибирующей способностью

Таблица 2. Результаты математической обработки i - τ -кривых

Ин	Механизм	
	блокировочный	энергетический
5-членный	$\Delta i = 5.07 \lg \tau - 0.27; r = 0.99$	$\lg \gamma = 0.161 \lg \tau - 0.033; r = 0.99$
6-членный	$\Delta i = 2.71 \lg \tau - 0.48; r = 0.99$	$\lg \gamma = 0.139 \lg \tau - 0.044; r = 0.97$
7-членный	$\Delta i = 1.66 \lg \tau - 0.56; r = 0.94$	$\lg \gamma = 0.126 \lg \tau - 0.057; r = 0.91$

и величиной цикла может быть интерпретирована в рамках классической теории напряжения с учетом различных типов напряжения, присущих исследуемым системам, и изменения этих напряжений при переходе от основного к переходному (или конечному) состоянию [16, 17]. Байеровским (угловым) напряжением (связанным с деформацией валентных углов) и питцеровским (торсионным), обусловленным стремлением заместителей занять наиболее энергетически выгодное взаимное расположение, не всегда удается объяснить корреляцию свойства – величина цикла. Поэтому приобретают важное значение концепция F -напряжения (увеличение стерического напряжения при пространственном взаимодействии заместителей) и J -напряжения (изменение внутреннего напряжения циклической системы за счет изменения углов и конформации при изменении координационного числа атомов цикла в процессе хелатообразования).

Уменьшение ингибирующей способности ГБЦС с напряженным 5-членным циклом по

сравнению с 7-членным в 3.5; 2.5; 2.3; 1.9; 1.8; 1.7; 1.5; 1.3; 1.1 раза (соответственно по $\gamma_x, \gamma_a, \beta_3, \gamma_3, \beta_{\text{кп}}, \gamma_k, \gamma_4, \gamma_c = \gamma_2$ и γ_1) можно объяснить прежде всего более основным характером ГБЦС с 5-членным циклом (легче идет протонирование, при котором эффект F -напряжения несуществен) [16, 17]. Возникающие J -напряжения при sp^3 -гибридизации гетероатома напряженного 5-членного цикла и более сильно выраженная делокализация электронной пары N-атома в этом цикле обуславливают уменьшение специфического действия неподеленной электронной пары азота, с одной стороны, а с другой стороны – понижение стабильности хелатов, образованных с участием 5-членного соединения [16, 17]. Определенную роль играют эффекты депротонирования, несколько более сильные у ГБЦС с 5-членным циклом, и лучшие условия сольватации его аниона, что также ограничивает взаимодействие этого ингибитора с поверхностью металла.

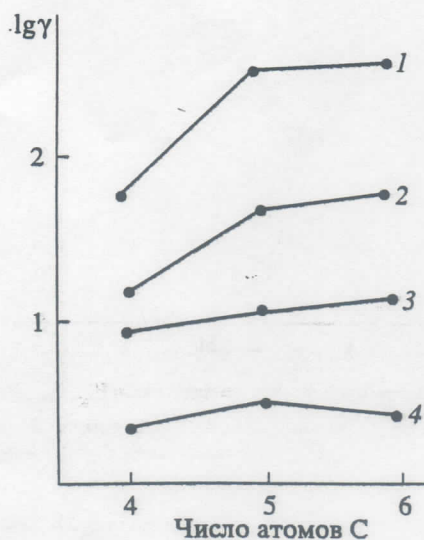


Рис. 3. Зависимость коэффициентов ингибирования ($\text{pH } 0$) от числа атомов C в N-гетероцикле (n): 1 – γ_x , 2 – γ_3 , 3 – γ_c , 4 – γ_4 .

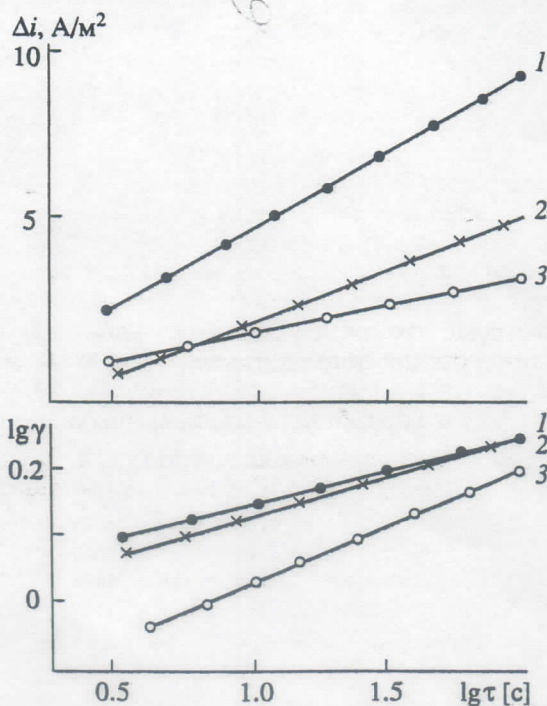


Рис. 4. Кривые (i, τ) спада тока на стали 45 в 0.1 М НСl. Число атомов C в N-гетероцикле: 1 – 4, 2 – 5, 3 – 6.

ВЫВОДЫ

1. Условию наибольшей устойчивости хелатных пленок и максимуму ингибиторной защиты практически по всем показателям, в том числе частным эффектам ингибирования, в ряду исследованных гетеробикарбонильных систем с различной величиной N-гетероцикла, конденсированного с имидазольным кольцом, отвечает ингибитор с 7-членным циклом – бромид имидазо [1,2-а]азепина ($n = 3$).

2. Хелатообразующая активность Ин усиливается с понижением pH и в большей мере коррелирует с частными эффектами ингибирования, особенно с их блокировочным (экранирующим) действием, а также с более энергичным торможением "химической" коррозии, чем электрохимической.

Авторы выражают благодарность А.П. Третьяку за помощь в математической обработке кривых спада тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 15. С. 132.
- Старчак В.Г., Косухина Л.Д. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 1. С. 143.
- Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багин В.К. и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 640.
- Старчак В.Г., Сизая О.И., Косухина Л.Д. и др. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 61.
- Экилик В.В., Сергеева Н.В. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 4. С. 538.
- Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 5. С. 550.
- Грузнова С.В., Курмакова И.Н., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 6. С. 1020.
- Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. 240 с.
- Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 183 с.
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под. ред. Колотыркина Я.М. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
- Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 5.
- Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1984. 192 с.
- Старчак В.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 509.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Граник В.Г. // Успехи химии. 1982. Т. 1. № 2. С. 207.
- Пожарский А.Ф. // Химия гетероцикл. соединений. 1989. № 1. С. 3.