

Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г.Шевченка

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота

бакалавра

на тему

Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів
на їх протикорозійну дію в кислих середовищах

Виконала:

студент (ка) IV курсу, 42 групи

спеціальності 102 Хімія
(шифр і назва спеціальності)

Туз В.М.

(прізвище та ініціали)

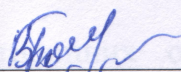
Керівник:

Курмакова І.М.

(прізвище та ініціали)

Роботу подано до розгляду « 09 » 06 2020 року.

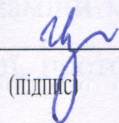
Студент (ка)


(підпис)

Туз В.М.

(прізвище та ініціали)

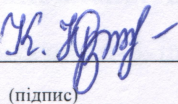
Керівник


(підпис)

Курмакова І.М.

(прізвище та ініціали)

Рецензент


(підпис)

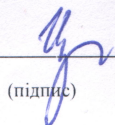
Квашук Ю.В.

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу (проект) розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 15 від «18» травня 2020 року.

Студент (ка) допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри


(підпис)

Курмакова І.М.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Для молекул вторинних органічних амінів характерним є процес протонування, який відбувається у кислотних середовищах. Вторинні N-гетарилметил-N-ариламіни можуть існувати у водних середовищах у трьох формах: непротонованої, протонованої по одному атому Нітрогену та по двох атомах Нітрогену. Встановлено, що досліджені N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил)-аміни протонуються в дві стадії: при збільшенні кислотності спочатку відбувається протонування Нітрогену триазольного циклу, а потім амідного Нітрогену. Найбільший вплив середовища на протонування молекул відбувається в межах рН від 0 до 4. Протонування молекул призводить до зміни як конформації, так і розподілу зарядів на атомах Нітрогену. Для забезпечення високої інгібувальної дії важливим є розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах, якими є атоми Нітрогену. Найбільшу ефективність інгібування зазначені похідні виявляють у розчинах сульфатної кислоти з рН 0,7 – 1,0, де молекули переважно протоновані за атомом Нітрогену триазольного циклу. Встановлено залежність захисного ефекту від енергетичних характеристик молекул. Захисні властивості вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів корелюють лише з енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі – $E_{\text{НОМО}}$. Значення коефіцієнта кореляції залежить від рН досліджуваного водного розчин. В ряду $\text{pH } 0 > \text{pH } 1 > \text{pH } 0,3 > \text{pH } 0,7 > \text{pH } 2$ показник кореляції зменшується. Найвище значення коефіцієнта кореляції для залежності $Z-f(E_{\text{НОМО}})$ спостерігається для $\text{pH}=0$. В такому середовищі молекули вторинних амінів без замісника та з *para*-фторфенільним замісником протоновані за двома атомами Нітрогену. А сполуки з *para*-хлорфенільним та *para*-йодфенільним замісниками переважно протоновані за одним атомом Нітрогену.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Особливості корозії сталі в кислому середовищі	7
1.1. Загальні уявлення про корозію, корозія як окисно-відновний процес	7
1.2. Кислотна корозія сталі. Електрохімічний механізм корозії	12
1.3. Інгібіторний захист металів від корозії	15
1.4. Інгібітори для кислих середовищ	17
1.5. Протикорозійна дія органічних амінів	23
РОЗДІЛ 2. Об'єкти та методи дослідження	30
2.1. Об'єкти дослідження	30
2.2. Методи дослідження	31
2.2.1. Комп'ютерні розрахунки та моделювання	31
2.2.2. Гравіметричний метод	32
2.2.3. Статистична обробка результатів	33
РОЗДІЛ 3. Особливості протонування вторинних N-гетарилметил- N-ариламінів	34
РОЗДІЛ 4. Квантово-хімічна характеристика та конформація молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів	40
РОЗДІЛ 5. Протикорозійна дія та її кореляція з енергетичними показниками молекул вторинних амінів	48
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	56

ВСТУП

Однією з найважливіших проблем у сферах, де застосовуються металеві конструкції та вироби є їх захист від корозійного руйнування. Тому, що корозія металів і сплавів відбувається безперервно та завдає величезних збитків. Через корозійний вплив передчасно руйнуються нафто-, газо- й водопроводи, металеві конструкції, апарати, машини та устаткування. Прямі втрати від корозії (на капітальні і поточні ремонти) в промислово розвинених країнах становлять 2-5 % національного доходу, втрати металофону – 15-30 % її щорічної виплавки [1].

Основним методом сповільнення корозії металів та сплавів для збільшення часу експлуатації конструкцій та виробів є застосування інгібіторів. Вони уповільнюють швидкість корозійних процесів, не змінюючи при цьому склад робочих агресивних середовищ та технологій процесу виробництва. Світовий ринок збуту інгібіторів постійно розширюється та оновлюється: у Західній Європі щорічний приріст складає 2,0 %, у США – близько 5,5 % [2].

Велике значення має розробка ефективних антикорозійних засобів, а саме, інгібіторів корозії, які забезпечують високий захисний ефект, відповідають екологічним, економічним вимогам, є доступними для широкого виробництва. Останнім часом особливий інтерес дослідників привертають органічні сполуки, зокрема вторинні аміни. Це можна пояснити наявністю значної кількості органічних відходів, які містять такі сполуки і можуть бути використані для виробництва інгібіторів. В той же час, для вторинних амінів характерний процес протонування, що може призводити до зміни їх інгібувальних властивостей у кислих середовищах.

В роботах [3-6] було показано, що вторинні аміни з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами є ефективними інгібіторами кислотної корозії. Але вплив ефекту протонування на їх протикорозійну дію залишався не достатньо дослідженим.

Актуальність роботи полягає в дослідженні впливу рН середовища на форму існування молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів у кислих середовищах, що є важливим для з'ясування особливості їх протикорозійної дії.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше встановлено особливості протонування вторинних амінів з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами, що визначає їх протикорозійні властивості.

Об'єкт дослідження: протонування молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів як фактор протикорозійної дії у кислому середовищі.

Предмет дослідження: форма існування молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів у кислих середовищах.

Мета роботи: дослідити вплив рН середовища на протонування молекул вторинних амінів з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами та їх протикорозійну ефективність при кислотній корозії конструкційної сталі.

Відповідно до поставленої мети було визначено такі **завдання**:

- з'ясувати форму існування молекул вторинних амінів з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами у кислих водних розчинах;
- провести квантово-хімічні розрахунки характеристик молекул вторинних амінів, які визначають їх протикорозійні властивості;
- визначити вплив ступеня протонування на протикорозійні властивості вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів;
- з'ясувати наявність кореляції між захисним ефектом та енергетичними характеристиками молекул вторинних амінів.

Методи дослідження: аналіз інформаційних джерел, квантово-хімічні розрахунки, комп'ютерне моделювання, гравіметрія, статистична обробка результатів.

Апробація результатів. Результати роботи були представлені на Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх навчання» (м. Чернігів 27 листопада 2019 р.)

РОЗДІЛ 1

Особливості корозії сталі в кислому середовищі

1.1. Загальні уявлення про корозію, корозія як окисно-відновний процес

Корозія, від латинського *corrodere*, означає "жувати", "нападати" [7]. Це окисно-відновний процес руйнування металів у результаті їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, який протікає самовільно [8].

Попри великі можливості, які можуть бути реалізовані для захисту металів, витрати, пов'язані з корозією металевих виробів, конструкцій і устаткування значні. За сучасними оцінками, корозія руйнує чверть світового річного виробництва сталі, що відповідає приблизно 150 мільйонів тон на рік, або дорівнює 5 тонам в секунду. Корозія зачіпає всі сфери економіки. Вартість витрат зумовлених корозією, наприклад для Швейцарії, становить кілька мільярдів євро на рік. Ця сума включає:

- прями втрати (заміна поїдених корозією матеріалів і обладнання, зруйнованого корозією);
- непрямі втрати (на ремонт і втрати виробництва);
- вартість захисту від корозії (використання корозійно-стійких матеріалів, нанесення поверхневих покриттів, застосування систем катодного захисту);
- вартість запобігання корозійного процесу (технічне обслуговування, огляди, навмисне запобігання та ін.).

Корозія руйнує всі матеріали: метали, полімери і кераміку, але метали підлягають корозії найбільше. Процес супроводжується утворенням різних сполук – оксидів, гідроксидів, солей. В той же час метали відрізняються низкою сприятливих щодо використання властивостей: пластичністю, високою міцністю до розтягування, опором температури, електричною і теплопровідністю та легкістю з'єднання, також метали піддаються механічній обробці. Критичні елементи машин, літаків, автомобілів, електростанцій,

точних приладів, будівельних конструкцій і хімічних заводів зазвичай виготовляються з металів. Електронні компоненти і пристрої також містять численні металеві елементи для забезпечення електричних з'єднань. Як правило, довговічність і тривалий термін служби установок, машин і пристроїв в основному залежать від їх корозійної та зносостійкості. Унікальне значення металів серед технічних матеріалів робить вивчення процесу корозії і захисту металів важливим питанням для промисловості.

Більшість металів і сплавів є термодинамічно нестійкими, в контакті з атмосферою і з водою вони мимовільно роз'їдаються та кородують. У більшості випадків швидкість корозії досить мала, і при використанні профілактичних заходів (вибір матеріалів, обробка їхньої поверхні, електрохімічний захист і т.д.) металеві об'єкти можуть задовільно виконувати свою функцію протягом їх прогнозованого терміну служби.

З інженерної або будівельної точки зору корозія руйнівна: вона руйнує матеріал або погіршує його функціональні властивості, роблячи його непридатним для використання за призначенням.

Корозійне пошкодження - це руйнування матеріалу або його функціональних властивостей в результаті хімічної реакції з навколишнім середовищем [9]. Матеріали також можуть бути пошкоджені в результаті зносу, який виникає через тертя між твердими поверхнями або від зіткнення рідин чи твердих частинок. Знос викликає прогресуючу втрату матеріалу з поверхні механічними машинами, але хімічні взаємодії між матеріалом і його середовищем часто уповільнюють або, навпаки, прискорюють пошкодження. Вивчення корозії і захисту металів має також включати деградацію, що виникає в результаті комбінованого механічного і хімічного впливу.

Іноді корозія є бажаним і навіть необхідним явищем. Наприклад, корозія руйнує металеві предмети, залишені в природі, і таким чином усуває їх. Корозійні реакції також використовуються в промисловому виробництві. Прикладом є анодування алюмінію, при якому до металу у відповідному електроліті прикладається анодна напруга. Анодування підсилює природну

оксидну плівку на поверхні і, таким чином, забезпечує підвищену корозійну стійкість, а іноді і декоративний ефект. Аналогічно, в хімічній і електрохімічній поліровці для отримання гладкої поверхні використовуються корозійні реакції.

Таким чином, *корозія* – це незворотна міжфазна реакція матеріалу з навколишнім середовищем, що призводить до втрати матеріалу або розчинення одного з компонентів навколишнього середовища в матеріалі [10].

Корозія металів, за небагатьма винятками, обумовлена незворотною окисно-відновною реакцією між металом і окисником, присутнім в навколишньому середовищі. Окислення металу нерозривно пов'язане з відновленням окислювача:



Схема корозії заліза за присутності хлоридної кислоти показана на рис. 1.1.

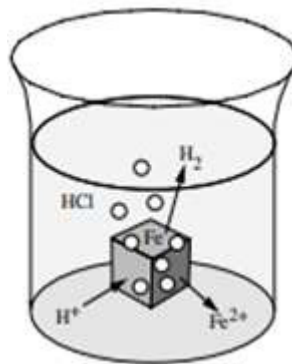
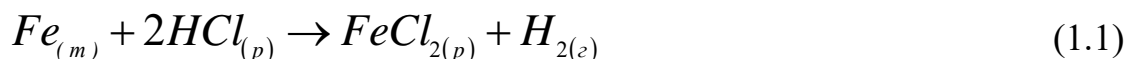
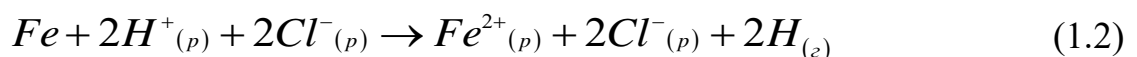


Рис. 1.1. Корозія заліза в розчині хлоридної кислоти [7].

Рівняння реакції має вигляд:



У водній фазі хлоридна кислота і ферум(II) хлорид існують в іонній формі, тому можна записати:



У цьому випадку окисником є сольватований протон. Продуктами реакції є сольватований іон Ферум(II) і газоподібний водень. При запису рівнянь індекси, що вказують на фазовий стан, зазвичай не відображаються. Реакція (1.2) у скороченому вигляді може бути записана таким чином:



У нейтральних і лужних середовищах корозія металів зазвичай обумовлена реакцією металу з киснем. Наприклад, при впливі повітря і вологості залізо утворює іржу, $FeOOH$.



Метали також вступають в реакцію з киснем в кислих середовищах. Але в цих умовах концентрація кисню значно нижче, ніж концентрація протонів, тож його дією можна знехтувати.

При відсутності вологи газоподібний кисень є корозійним агентом тільки при підвищених температурах (декілька сотень градусів Цельсія). З цієї причини розрізняють вологу корозію, або корозію при температурі навколишнього середовища, і суху корозію, або корозію при підвищеній температурі.

Від факторів, що впливають на швидкість корозії залежить швидкість окисно-відновного процесу при впливі корозійного гальванічного елемента (температура, кислотність середовища, склад електроліту – наявність прискорювачів або активаторів корозії, таких як фториди, сульфати, нітрати, броміди, йодиди, або навпаки, присутність сповільнювачів корозії, тобто її інгібіторів – карбонатів, фосфатів).

Зменшення значення рН (<7), як правило, різко пришвидшує корозію. Збільшення рН (>7) пришвидшує корозію тих металів, гідроксиди яких мають амфотерні властивості (Zn, Al, Pb), та уповільнюють корозію – Fe, Mg. Золото та платина корозійностійкі в будь-якому середовищі [11].

Розглянемо, як відбуватиметься корозія при механічному пошкодженні кожного з цих металів в кислотному корозійному середовищі. Корозію заліза з олов'яним покриттям зображено на рис.1.2 (А). Більш активним металом є залізо ($E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Sn^{2+}/Sn}$). Тоді гальванічну пару в кислому середовищі можна записати як $(-)Fe/H^+, H_2O | Sn(+)$. При контакті з електролітом пошкоджені

ділянки заліза будуть окиснюватися за реакцією (1.5), а на поверхні олова (катод) виділятиметься водень: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$.

Сумарна реакція корозійного процесу в кислому середовищі відповідає взаємодії заліза з кислотою:

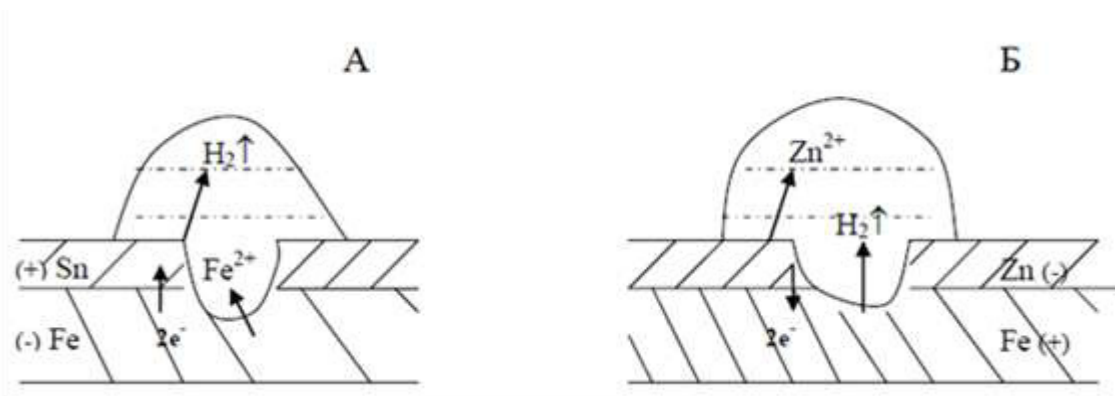


Рис. 1.2. Корозійні процеси в кислому середовищі на залізі, вкритому оловом (А) та цинком (Б) при пошкодженні покриття

У випадку наявності цинкового покриття (рис. 1.2 Б), залізо не руйнується. Оскільки $E^0_{Fe^{2+}/Fe} > E^0_{Zn^{2+}/Zn}$, то більш активним металом є цинк. Гальванічна пара в кислому середовищі має наступний вигляд: $(-)Zn/H^+, H_2O \mid Fe(+)$. Ферум в цій парі буде катодом, на якому виділятиметься водень. На аноді окиснюватиметься цинк: $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$. Отже, сумарному процесу корозії буде відповідати розчинення цинку в кислоті:



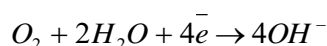
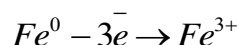
Таким чином, корозія являє собою багатостадійний окисно-відновний процес, в якому на одному з електродів (з нижчим електродним потенціалом) відбувається окиснення металу, а на другому (з вищим електродним потенціалом) – процес відновлення окисника у присутності електроліту (корозійного середовища).

1.2. Кислотна корозія сталі. Електрохімічний механізм корозії

Корозія в кислотах – це руйнування металу при взаємодії з концентрованими або розбавленими кислотами [12]. Часто такі руйнування зустрічаються на хімічних виробництвах і в інших сферах діяльності людини. Слабкі кислотні розчини можуть навіть створювати певні продукти харчування, і непокритий метал при контакті з ним буде кородувати. Поведінка металевго предмету при контакті з кислотою, залежить від його здатності пасивуватися. Процес корозії металів в кислотах відбувається з виділенням водню (за виключенням нітратного середовища).

Здебільшого корозія є електрохімічним процесом. На поверхні металу утворюються електрохімічні комірки, в них різні ділянки діють як регіони окиснення та відновлення [13].

Напівреакції окисно-відновного процесу іржавіння виглядають так:



Сумарне рівняння реакції корозії заліза можна записати в наступному вигляді:



Схематично процеси, що відбуваються на поверхні заліза або сталі при взаємодії з водою, зображені на рис. 1.3 [14]:

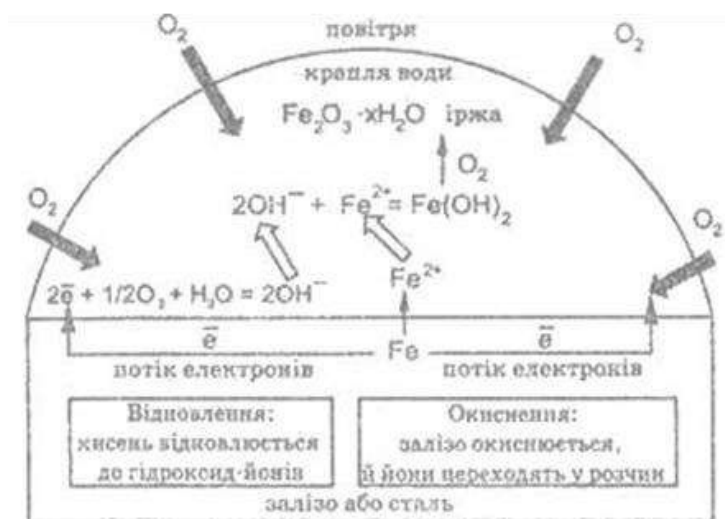


Рис. 1.3. Схема електрохімічної корозії

Концентрація розчиненого кисню в краплі води, визначає, які ділянки поверхні металу є місцем відновлення, а які – окиснення. На краях краплі, де концентрація розчиненого кисню вища, кисень відновлюється до гідроксид-іонів. Електрони, які потрібні для відновлення кисню переміщуються із центра краплі, де вони вивільняються при окисненні Феруму й де концентрація розчиненого кисню мала. Іони Феруму (II) переходять у розчин. Вивільнені електрони рухаються вздовж поверхні металу до країв краплі. Таким чином, корозія в центрі краплі води або під шаром фарби (області, де надходження кисню обмежене) – проявляється найбільше. Утворюються так звані «раковини», в яких Ферум переходить у розчин. Іржа утворюється в результаті послідовності вторинних процесів у розчині, куди дифундують із поверхні металу іони Феруму (II) та гідроксид-іони. На поверхні не повинно утворюватися ніякого захисного шару. Від кислотності середовища залежить активність протікання реакції відновлення Оксигену, тому в кислому середовищі корозія пришвидшується.

Розглянемо більш детально випадки корозії металу в кислотах різного походження [15].

Корозія металів у хлоридній кислоті. Хлоридна кислота дуже агресивна по відношенню до металів. В основному це пов'язано з вмістом в ній іонів Cl^- . Навіть корозійностійкі сталі піддаються руйнуванню, якщо концентрація кислоти перевищує 5–7 %. Корозія нікелю в хлороводневій кислоті не відбувається навіть при досягненні температури кипіння. Нікель і його сплави починають руйнуватися у присутності Fe^{3+} , Cl^- та інших окислювачів. Низьколегована сталь при кімнатній температурі і концентрації хлоридної кислоти в 0,2–1 % піддається корозії зі швидкістю 24 г/(м²·добу).

Корозія металів в органічних кислотах. Оцтова кислота-найсильніша серед органічних кислот. Для середовищ яблучної, бензойної, пікринової, олеїнової, винної, стеаринової кислот навіть при високих температурах (вище 100 °C) корозійно стійкі сталі особливо високо стійкі Коли метали вступають в контакт з мурашиною кислотою утворюються точки - пітинги (особливо при

підвищенні температури). Їх глибина навіть більше, ніж у оцтової кислоти. У органічних кислотах алюміній має високу стійкість, оскільки його поверхня має захисну плівку з оксидів, які важко руйнуються. Щавлева, лимонна і молочна кислоти викликають корозію сталей тільки у великих концентраціях. Вони мають стійкі хромисті сталі з добавками молібдену.

Корозія металів в нітратній кислоті. Нітратна кислота має агресивний вплив на більшість металів. Маловуглецеві сталі не мають достатньої стійкості в розчинах нітратної кислоти. Крім того, при підвищенні концентрації HNO_3 до 35–40 % (при цих концентраціях сталь переходить в пасивний стан) корозія маловуглецевих сталей в кислоті збільшується. Пасивний стан порушується при концентрації нітратної кислоти близькою до 100 %. Вона є окислювачем. Стійкість хромистих сталей в нітратному середовищі підвищується, при введенні в їх склад нікелю і молібдену. Корозійне руйнування сталей відбувається по межах зерен.

На алюміній незначний вплив здійснюють пари нітратної кислоти або розчини концентрацією, що перевищує 80 %. При звичайній температурі алюміній проявляє високу корозійну стійкість. Швидкість корозії збільшується при постійному перемішуванні та за присутності хлорид іонів в розчині.

Корозія металів у ортофосфатній кислоті. Найбільш стійкими під час корозії у ортофосфатній кислоті є молібденові сталі. Сплави Алюмінію (до складу яких не входить мідь, магній) та сам метал стійкі в даному середовищі. При звичайній температурі не піддаються також руйнуванню хромонікелеєві аустенітні сталі (в розчинах фосфорної кислоти будь-якої концентрації). У концентрованій технічній фосфорній кислоті при температурі не вище 50 °C стійкі маловуглецеві сталі. Якщо сталь з вмістом Хрому 17 % помістити в розчин ортофосфатної кислоти з концентрацією від 1 до 10 %, то вона характеризуватиметься найбільшою стійкістю навіть при температурі кипіння. Мідь майже не піддається корозії у цій кислоті при температурі від 20 до 95 °C. Але при введенні окислювача і підвищенні температури – швидкість корозії міді значно збільшується.

Отже, розглянувши електрохімічний механізм процесу видно, що активність протікання реакції відновлення Оксигену залежить від кислотності середовища. В кислому середовищі корозія прискорюється. Електрохімічний механізм корозії металів в кислотах відбувається з виділенням водню (за виключенням нітратного середовища). Хлоридна кислота агресивна по відношенню до сталі. Навіть при низькій концентрації хлоридної кислоти низьколегована сталь кородує зі швидкістю 24 г/(м²·добу). Щавлева, лимонна і молочна кислоти викликають корозію сталей тільки при великих концентраціях. При концентрації нітратної кислоти 35–40 % корозія низько вуглецевих сталей значно збільшується, що пояснюється пасивним станом сталі. У середовищі ортофосфорної кислоти сталі мають достатньо високу стійкість.

1.3. Інгібіторний захист металів від корозії

Зупинити корозію неможливо, але її можна сповільнити. Одним з принципів сповільнення корозії металів та сплавів для збільшення часу їхньої експлуатації, є дія на корозійне середовище. Вона відбувається додаванням інгібіторів, незначні кількості яких значно уповільнюють швидкість корозійних процесів, не змінюючи при цьому властивостей середовища.

Інгібітори – це такі речовини, введення невеликих кількостей яких у корозійне середовище, у пакувальні засоби і в тимчасові захисні покриття (змащення, лаки, фарби, полімери та інші неметалічні плівки) сповільнює швидкість корозії та мінімізує її шкідливі наслідки [16]. Захисна дія інгібіторів пов'язана зі змінами на поверхні металу і в кінетичних реакціях, що лежать в основі корозійних процесів. Дія інгібіторів полягає в утворенні на поверхні металу захисних плівок, які ізолюють метал від середовища або так змінюють його електродний потенціал, що активність металу помітно зменшується. У випадку корозії з водневою деполаризацією інгібітори мають особливо значення, оскільки більшість хімічних реакторів працює в агресивному кислотному середовищі.

Застосування інгібіторів є економічним, ефективним і універсальним методом захисту металів від корозії. Швидкість корозії при додаванні інгібіторів може бути значно знижена [17]. Ефективність інгібітора визначається його природою і природою кородуючого металу. Крім того, ефективність інгібітора сильно залежить від умов корозії, тобто від складу і властивостей агресивного середовища та його температури.

Класифікація, заснована на особливостях механізму дії інгібіторів, поділяє їх на дві групи [18]: адсорбційні та пасивуючі. Адсорбційні інгібітори належать до класу поверхнево-активних речовин, які можуть адсорбуватися на поверхні металу. Як наслідок, відбувається гальмування катодної (катодні інгібітори), анодної (анодні інгібітори) чи обох реакцій (катодно-анодні або змішані інгібітори), які є основою корозійного процесу, таким чином, і зменшення швидкості корозії загалом. Катодні інгібітори знижують швидкість реакції за рахунок зменшення ефективності катодного процесу, що може бути досягнуто двома способами: по-перше, при корозії з кисневою деполяризацією - зменшенням вмісту кисню в корозійному середовищі; по-друге, при корозії з водневою деполяризацією - збільшенням температури реакції виділення водню.

Пасивуючі інгібітори сприяють зміщенню потенціалу металу в позитивну сторону, утворенню на поверхні металу захисної плівки і перехід його в пасивний стан.

В якості інгібіторів використовують органічні та неорганічні сполуки. Органічними інгібіторами можуть бути тіосечовина, диетиламін, уротропін, а також похідні амінів. Наприклад, додавання циклогексиламоній хромату у кількості 0,5 % від маси нейтрального розчину запобігає корозії сталі, латуні, бронзи і, навіть, алюмінію протягом 420 діб. У кислому середовищі ефективним є інгібітор катапін, який сповільнює корозію сталі майже у будь-якій кислоті приблизно у 7000 разів [19]. В якості неорганічних інгібіторів використовують силікати, нітриди, дихромати лужних металів тощо.

Таким чином, інгібіторний захист металів від корозії є ефективним методом, оскільки незначні кількості введених речовин різко сповільнюють

швидкість корозійних процесів, не змінюючи при цьому властивостей середовища.

1.4. Інгібітори кислотної корозії

Значна кількість органічних речовин, найчастіше ароматичних сполук або макромолекул з лінійними або розгалуженими ланцюгами, виявляє властивості інгібіторів корозії для кислотних середовищ. Ці інгібітори адсорбуються на поверхні металу і, таким чином, сповільнюють швидкість процесу окиснення. У деяких випадках може відбуватися утворення захисних плівок. Ефективність інгібування залежить від молекулярної структури інгібіторів та концентрації.

Молекула органічного інгібітора, як правило, включає гідрофобну неполярну частину, яка містить переважно атоми Карбону та Гідрогену, та одну або кілька гідрофільних функціональних груп, таких як $-NH$ (аміно), $-SH$ (меркапто), $-OH$ (гідроксил), $-COOH_2$ (карбоксил), $-PO_3$ (фосфат) або їх похідні [20]. Полярні функціональні групи сприяють розчиненню інгібітора у воді і зв'язують молекулу інгібітора з поверхнею металу. Неполярна частина, яка займає значно більший об'єм, частково блокує активну площу поверхні (рис. 1.4). Така поведінка не обмежується кислотними розчинами і є типовою для всіх типів адсорбційних інгібіторів. Наприклад, триметилендіамін і натрій бензоат або органофосфати, які використовуються в нейтральному розчині, діють за таким же принципом.

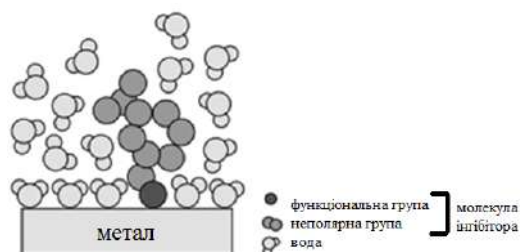


Рис. 1.4. Адсорбція органічного інгібітора на металевій поверхні у водному середовищі

Зміну покриття поверхні при адсорбції інгібітора як функцію його концентрації в газовій або рідкій фазі описує ізотерма адсорбції. Якщо

адсорбція інгібітора з розчину описується ізотермою Ленгмюра, ступінь покриття поверхні – θ виражається формулою (1.8):

$$\theta = \frac{b_L * C_{in}}{1 + b_L * C_{in}}, \quad (1.8)$$

де b_L – коефіцієнт адсорбції;

C_{in} – концентрація інгібітора в електроліті.

Проста модель дозволяє співвідносити щільність струму корозії металу з покриттям поверхні інгібітором. Припустимо, що щільність струму корозії в присутності інгібітора є сумою двох доданків:

$$i_{cor,\theta} = (1 - \theta)i_{cor,\theta=0} + \theta i_{cor,\theta=1}, \quad (1.9)$$

де $(1 - \theta)$ – частина незакритої поверхні;

$i_{cor,\theta=0}$ – щільність корозійного струму, що спостерігається за відсутності інгібітора.

$i_{cor,\theta=1}$ – щільність струму корозії, вимірної на поверхні, повністю покритою інгібітором.

Ступінь заповнення поверхні дорівнює:

$$\theta = \frac{i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta}}{i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta=1}}, \quad (1.10)$$

За допомогою (1.10) можна визначити θ шляхом вимірювання швидкості корозії як функції концентрації інгібітору.

Інший спосіб визначення θ базується на вимірюванні ємності подвійного шару, значення якого менше за наявності адсорбованого інгібітора. Поки внески покритих і непокритих частин поверхні виступають присадками, ємність подвійного шару частково покритого електрода дорівнює:

$$C_0 = (1 - \theta)C_{\theta=0} + \theta C_{\theta=1}, \quad (1.11)$$

де $C_{\theta=0}$ – ємність подвійного шару за відсутності інгібітора;

$C_{\theta=1}$ – ємність повністю покритої поверхні.

Після перестановки отримуємо:

$$\theta = \frac{C_{\theta=0} - C_0}{C_{\theta=0} - C_{\theta=1}} \quad (1.12)$$

Результати, наведені на рис. 1.5 та рис. 1.6, ілюструють застосування цих підходів для ідентифікації механізму гальмування. На рис. 1.5. показана щільність струму корозії заліза як функція концентрації бензотріазолу, доданого до сульфатних розчинів з різним значенням рН [21]. З цих результатів можна обчислити ступінь покриття поверхні інгібітора. Для порівняння отриманих таким чином значень із значеннями, передбаченими моделлю Ленгмюра, вираз (1.8) було представлено у вигляді:

$$\frac{C_{\text{інг}}}{\theta} = \frac{1}{b_L} + C_{\text{інг}} \quad (1.13)$$

На рис. 1.6 представлена залежність в координатах: на прямій абсцис – концентрація (ммоль л⁻¹), на осі ординат ємність подвійного шару частково покритого електрода (ммоль л⁻¹), яка являє прямою. Це підтверджує, що адсорбція інгібітора підкоряється ізотермі Ленгмюра.

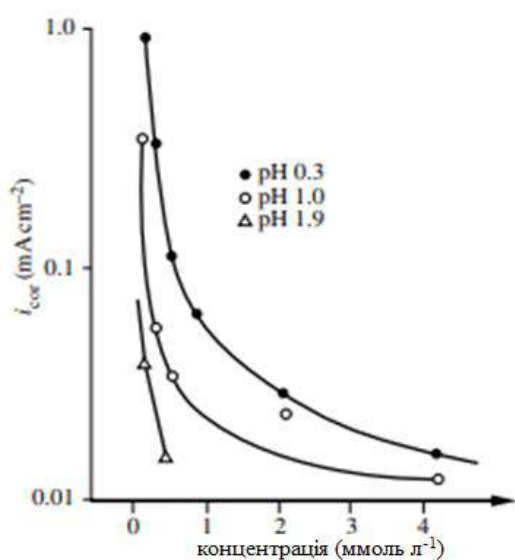


Рис.1.5. Вплив концентрації бензотріазолу на швидкість корозії заліза в сульфатних розчинах з різними значеннями показника рН [21].

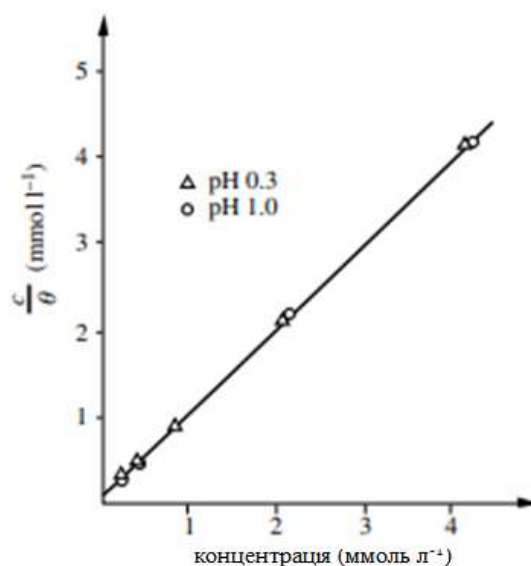


Рис.1.6. Порівняння результатів, наведених на рис.1.5, з рівнянням (1.13) [22].

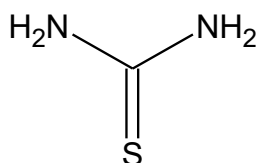
Найбільше практичне значення як інгібітори корозії мають органічні сполуки [23]. Більшість з них виявляють високу ефективність для інгібування корозії у водних середовищах за рахунок утворення плівок на поверхні металу [24, 25]. Інгібувальна дія органічних сполук, як правило, пояснюється взаємодією з металевими поверхнями шляхом адсорбції та утворенням захисних плівок. Полярна група часто розглядається як реакційний центр в адсорбційному процесі [26], який забезпечує міцність адсорбційного зв'язку, що визначається електронною густиною і полярністю функціональної групи.

В роботі Р.Т. Лото [26] розглядається інгібуюча дія похідних тіосечовини і тіадіазолу. Автором встановлено, що швидкість корозії є функцією різних змінних величин. В роботі значну увагу приділено вивченню протикорозійної дії похідних з акцентом на функціональні групи молекулярної структури.

Молекулярна структура органічних сполук має суттєвий вплив на ступінь інгібування, при цьому вплив функціонального атома в процесі адсорбції може змінюватися при зміні середовища [27-29]. Органічні інгібітори витісняють молекули води з поверхні металу, потім адсорбуються на анодну і/або катодну ділянку поверхні і запобігають транспортуванню води й корозійно-активних речовин до металу, тим самим запобігаючи катодну і анодну реакції або обидві разом. Ефект досягається за рахунок утворення дифузійного бар'єру або шляхом блокування реакційних ділянок. Більшість органічних інгібіторів адсорбуються на металі шляхом зміщення молекул поверхневої води, утворюючи компактний бар'єр [30]. Показано що різні органічні сполуки ефективні в якості інгібіторів кислотної корозії в процесах промислового очищення [31]. Дослідження показують, що адсорбція органічних інгібіторів в основному залежить від деяких фізико-хімічних властивостей молекули, від можливих стеричних ефектів і електронної густини на донорних атомах. Встановлено, що адсорбція інгібіторів залежить від можливої взаємодії р-орбіталей інгібітора з d-орбіталами поверхневих атомів, що забезпечує адсорбцію молекул інгібітора на поверхні металевого сплаву, приводячи до утворення антикорозійної захисної плівки [32].

Ормеллезе та ін. дослідили близько 80 органічних речовин, таких як: первинні і третинні аміни і алканоламіни, амінокислоти, моно- і полікарбоксилати. Речовини були вибрані з метою аналізу впливу функціональних груп (аміно- або карбоксильних), положення і числа замісників і вивчення впливу або електронно-донорних (нуклеофільних груп, таких як оксидні, амінні і алкільні групи), або електронно-акцепторних груп (електрофільних агентів, таких як галоген, карбонові групи і атоми з високою електронегативністю), а також впливу довжини вуглецевого ланцюга [33].

Тіосечовина є сульфуровмістною органічною сполукою з формулою:



Сполука структурно схожа на сечовину, за винятком того, що атом Оксигену заміщений атомом Сульфуру, але властивості сечовини та тіосечовини значно відрізняються. Тіосечовини відносяться до класу сполук із загальною формулою $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}][\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]\text{C}=\text{S}$. Оскільки молекула тіосечовини містить один Сульфур та два атоми Нітрогену, тіосечовини та її похідні є потенційними інгібіторами корозії [34].

Наявність неподіленої пари електронів в молекулах інгібіторів забезпечує перенесення електронів від інгібітора до металу, утворюючи координатний ковалентний зв'язок [35]. Інгібітор утворює захисну плівку, міцність адсорбційного зв'язку залежить від електронної густини донорного атома функціональної групи, а також від поляризації групи. Органічні речовини, що належать до цієї групи, містять в основному Оксиген, Сульфур, атоми Нітрогену та подвійні зв'язки в молекулах, що сприяють адсорбції на поверхні металу [36].

Сповільнюється корозія інгібіторами на основі аміну в кислих середовищах; цей інгібітор одночасно впливає на процеси і в анодній, і в катодній області. Наявність подвійного зв'язку в молекулах полегшує

адсорбцію на поверхні [37]. В роботах [38] та [39] досліджено, що сполуки з Сульфуром, такі як тіосечовина, є ефективними інгібіторами сталі в кислих середовищах, оскільки атом Сульфуру легко протонується в кислому розчині і є більш сильним донором електронів, ніж Нітроген. Тому сполуки з атомом Сульфуру краще адсорбуються до поверхні металу.

Адсорбція в основному залежить від присутності π -електронів та гетероатомів, які індукують більшу адсорбцію молекул інгібітора на поверхні металу. Всі похідні тіосечовини пригнічують відрив водню, блокуючи активні ділянки на сталевій поверхні [40]. Ю.І. Кузнецов [41] вивчав механізм дії інгібіторів і вважає, що більшість хімічних реакцій можна розглядати як кислотно-лужні взаємодії. Виходячи з цієї концепції, тіосечовина діє як досить сильна основа завдяки Сульфурові, який виступає донором електронів. З іншого боку, Ферум (Fe^{3+} , Fe^{2+} та металічне залізо) тіосечовина проявляють кислотні властивості. Вони діють як акцептори електронів. Ця взаємодія з інгібітором відбуватиметься головним чином через наявність електростатичних сил дальньої дії [41].

Показано [42], що сульфурвмісні інгібітори ефективні у розчині сульфатної кислоти, тоді як інгібітори, що містять N, досягають більшої ефективності у хлоридній кислоті. Тіосечовина має високу ефективність гальмування при низькій концентрації і втрачає свою ефективність при високих концентраціях. Пришвидшення корозії при більш високій концентрації тіосечовини пояснюється в декількох різних роботах [43-47].

Ефективність інгібування тіосечовини та її N-заміщених похідних контролюється адсорбцією молекулярних форм, що збільшує інгібування, та протонуваних форм, пришвидшуючи процес корозії. Процес протонування контролюється щільністю заряду на атомі Сульфуру, подовженням і ослабленням зв'язку C-S та реакційною здатністю молекули. Ефект протонування зростає зі збільшенням концентрації тіосечовини. Заміна H-атома групи $-\text{NH}_2$ в молекулі тіосечовини впливає на взаємодію метал-Сульфур та протонування. Стеричні та електронні фактори замісників змінюють

адсорбційні характеристики, що впливають на ефективність гальмування корозії [48].

Отже, сполуки на основі тіосечовини відповідають основним вимогам до інгібіторів. Щодо захисту від корозії металевих сплавів цими сполуками, більшість досліджень зосереджені на дослідженні їх поведінки як інгібіторів у водних розчинах, а різні автори показали, що ці сполуки є ефективними інгібіторами проти рівномірної та місцевої корозії у водних розчинах. Ці сполуки є інгібіторами змішаного типу залежно від середовища. Вони діють, блокуючи активні ділянки в металевих сплавах та утворюючи захисні поверхневі плівки шляхом адсорбції.

1.5. Протикорозійна дія органічних амінів

Нітрогеновмісні органічні хімічні сполуки, в тому числі похідні амінів, становлять значний відсоток всіх промислових інгібіторів. Дослідження протикорозійної дії органічних амінів не втрачають актуальності і описуються в роботах багатьох хіміків.

В роботі [4] О.С. Бондар та ін. було вивчено інгібувальну дію вторинного аміну а також похідних ацетонітрилу в середовищі HCl для корозії маловуглецевої сталі. Встановлено, що в 1М розчині хлоридної кислоти захисний ефект – 86,5...92,5 % (2 ммоль/л), у сірководнево-вмісному середовищі – 51,2...89,6 %, в умовах біокорозії – 14,5...87,3 % (3,5 ммоль/л). При порівнянні коефіцієнтів гальмування триазолоацетонітрилу, бензальдегіду, *n*-метилбензальдегіду, метилтриазолоазепіну, *n*-толуїдину, що являють собою структурні фрагменти сполук, які досліджувалися, з'ясовано, що триазолоазепінієвий і арильний замісники (складові молекули вторинного аміну) забезпечують синергетичний ефект, а в ряду похідних ацетонітрилу – адитивну дію.

В роботі [5] встановлено, що похідні піримідину у кислому хлоридному середовищі забезпечують захисний ефект конструкційної сталі 45,9 – 94,8 %. Більший ефект має сполука з двома конденсованими циклами

триазолопіримідину та піразолопіридину. Для моноциклічної похідної ступінь захисту не залежить від концентрації кислоти. Для сполуки з конденсованою системою ефект інгібування в 0,1 молярному розчині хлоридної кислоти вищий, ніж у 1 молярному, що пояснено різним ступенем протонування молекули.

Похідні з циклом піримідину можуть утворювати поверхневі сполуки на сталі, що призводить до інгібувального ефекту. Для уповільнення корозії сталі СтЗпс в розчині сульфатної кислоти розглянуті похідні мають низький ефект, ступінь захисту не перевищує 39,9 % та 22,4 % відповідно.

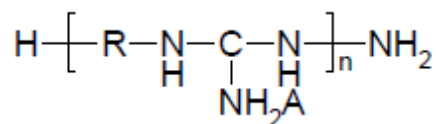
В роботі [49] авторами досліджено триптамін як інгібітор кислотної корозії для заліза Армко при експозиції протягом 1, 24, 72 годин при температурі 25-55 °С. В концентрації 0,01М триптамін інгібує корозію сталі з ефективністю 90-99 %. З'ясовано, що триптамін діє як інгібітор в основному катодного типу і адсорбується на поверхні у відповідності до ізотерми Бокріса-Швінкеля.

В роботі [50] досліджено протикорозійні властивості синтезованих N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-ілметил)амінів при корозії сталі 45 в кислому середовищі.

В роботі [51] розглянуто інгібувальні властивості хіноїдних сполук бензотриазолу. Доведено, що сполуки діють як інгібітори корозії в кислому середовищі. Але в порівнянні з відомими промисловими інгібіторами вони показують досить низький інгібувальний ефект ($\gamma = 5,5-13,4$). Дослідники пояснюють це низькою розчинністю їх у водному солянокислому середовищі. Збільшення розчинності для амінохіноїдних структур в кислому середовищі науковці досягли введенням в структуру вільних аміногруп. Було здійснено взаємодію 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону, 2,3-ди(бензтриазол-1-іл)1,4-нафтохінону з діетилентриаміном та β -оксіетилетилендіаміном. Продукти, що отримали сприяли захисту в солянокислому середовищі на рівні з багатьма промисловими інгібіторами (94,8-97,3 %).

Ациклічні аміни є менш ефективними інгібіторами порівняно гетероциклами, однак багато з них мають широке практичне застосування. Особливо перспективними є похідні полігуанідину, етаноламінів, продукти конденсації кислот та етаноламінів та інші.

Так, наприклад, автори [52] запропонували ефективний інгібітор корозії на основі солі полігуанідину загальної формули:



де: R = $-(\text{CH}_2)_6-$, або $-(\text{CH}_2)_2-$, або $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2-$;

A = Cl^- або HSO_4^- , або HPO_4^{2-} , або HCO_3^- ;

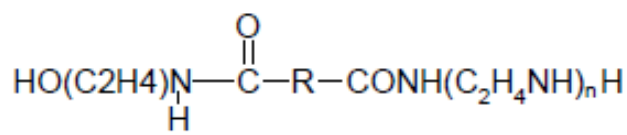
n = 2-50.

Співвідношення компонентів уротропін : сіль полігуанідину : вода = 18-25 : 1-15 : 81 : 60.

Даний інгібітор є ефективним в розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Ефективність його в сульфатній кислоті становить 99,4 %, в хлоридній залежно від концентрації кислоти та температури – від 97,4 до 99,4 %.

Нітрогеновмісний інгібітор запропонували автори [53]. Вони використали продукт конденсації моноетаноламіну з фенолом, одержаний при надстехіометричній кількості вільного моноетаноламіну. Його ефективність знаходиться в межах 80- 95% залежно від складу, концентрації та рН середовища.

Автори [54] запропонували інгібітор на основі алкїлдіамідополіаміну жирної кислоти загальної формули:

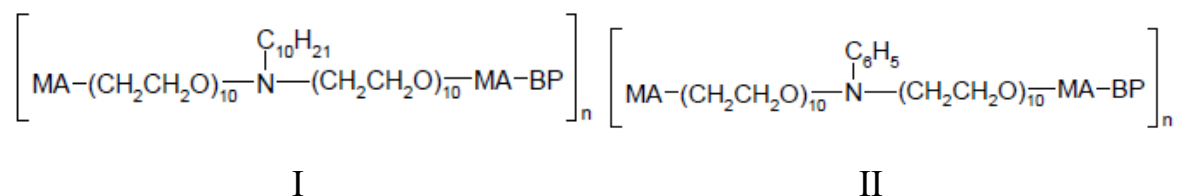


де R – вуглеводневий радикал C_{21} і вище; n – 1-3.

Він також містить поверхневоактивну речовину та розчинник (вода, спирт, вуглеводень). В числі ПАР використовуються оксиетильовані спирти і алкїлфеноли.

У роботі [55] гравіметричним і електрохімічними методами досліджено інгібувальну дію наступних похідних етилендіаміну: N,N'-дибензиліденетилендіамін (1), N,N'-ди(n-метоксibenзиліден)етилендіамін (2), N,N'-дисаліцилі-денетилендіамін (3), синтезованих реакцією конденсації етилендіаміна з відповідними альдегідами у тому числі етанолу на корозію електролітичного цинку в 0,25М сульфатній кислоті. Вивчені речовини мають дію інгібітора катодного типу, ефективність яких з рівними концентраціями зростає в ряду $1 < 2 < 3$, причому ефективність 3 і 2 із збільшенням їх концентрації перевищує 99%.

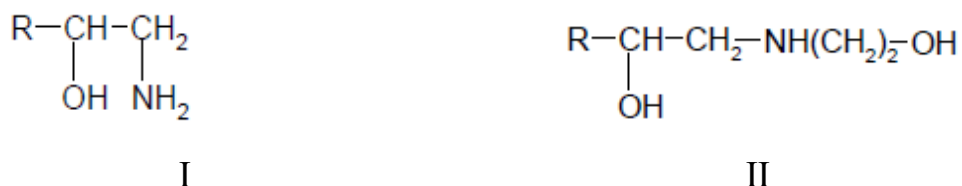
В роботі [56] вивчили інгібувальні властивості окремих полімерних амінів структурні формули яких:



де МА – малеїновий ангідрид, ВР – блоксополімер поліоксietилена і поліоксіпропілена. Було доведено, що вплив γ -випромінювання не впливає на ефективність інгібітора II, але значно знижує ефективність першого.

Авторами [57] дана оцінка можливості використання похідних меламіну в якості інгібіторів корозії металів.

У роботі [58] розроблений ряд інгібувальних композицій на основі алкіламіноспиртів і нафтонових кислот для захисту від корозії і корозійно-механічних пошкоджень обладнання нафтовидобувної промисловості. Для отримання композиції були використані аміноспирти різної структури:



де, R = C₆ – C₁₆, а також синтетична α -метил- Δ^3 -циклогексенкарбонова і виділені з нафтових фракцій нафтонові кислоти. Завдяки гравіметричному та електрохімічному методам було вивчено інгібувальну дію даних композицій.

Показано, що при збільшенні частки спирту в композиції і в чистих спиртах захисна дія досягає 88-90 %. Оптимальним є співвідношення від 1:1 до 1:0,5, при цьому досягається захисний ефект 95-99 %.

Ще одна ефективна протикорозійна композиція була запропонована авторами [59] на основі уротропіну. Вона є сумішшю уротропіну з трибензиламіном та тіосечовиною. Запропонований інгібітор забезпечує захист до 97 %. В композиції уротропін використовується в основному як синергіст.

Проаналізувавши дослідження по нітрогеновмісних інгібіторах корозії, можна зробити висновок, що нітрогеновмісні гетероцикли з одним атомом Нітрогену є ефективними інгібіторами в кислому середовищі, тоді як в нейтральному вони мають меншу ефективність у порівнянні з гетероциклами, що мають два і більше атомів Нітрогену.

Р.М. Вишневський та ін. в роботі [60] пояснюють це тим, що при $pH < 7$ гетероцикли з одним атомом Нітрогену утворюють четвертинні солі, наприклад хлориди в хлоридній кислоті, які підсилюють адсорбційні властивості останніх. Збільшення атомів Нітрогену в гетероциклі приводить до зменшення імовірності утворення четвертинної солі, а відповідно і адсорбційних властивостей. В нейтральному середовищі все навпаки, збільшення атомів Нітрогену в гетероциклі приводить до посилення інгібувальних властивостей. Це пов'язано з покращенням адсорбційних властивостей у зв'язку з збільшенням кількості електронодонорних атомів. З іншої сторони збільшення кількості атомів Нітрогену в гетероциклі приводить до того, що адсорбція останніх проходить по площині в якій знаходяться атоми Нітрогену, в той час як, наприклад піридини, адсорбуються тільки одним атомом Нітрогену.

Значна частина промислових інгібіторів корозії металів – органічні нітрогеновмісні сполуки, зокрема похідні амінів, піридину, хіноліну тощо. Інгібітори кислотної корозії маловуглецевої сталі виявлені серед похідних імідазолу, триазолу, піридину, бензімідазолу, імідазоазепіну, триазолоазепіну [61]. Незважаючи на значну кількість відомих нітрогеновмісних гетероциклічних сполук із встановленою інгібувальною дією у кислих

середовищах, такі дослідження не втрачають актуальності [62-65]. Перспективними, але недостатньо дослідженими як інгібітори корозії, є похідні вторинних амінів.

Вторинні аміни утворюються шляхом заміни двох атомів Гідрогену в молекулі аміаку на алкільні або арильні групи. Такі аміни є більш основними, ніж первинні й третинні. Основність амінів визначається на основі стабільності сполуки, утвореної після приєднання протона. Алкільні групи є електронодонорними групами. У вторинному аміні, що містить дві алкільні групи, позитивний заряд на атомі Нітрогену зменшується.

У роботі [3] показана висока захисна дія при кислотній корозії вуглецевої сталі нових похідних імідазо[1,2-а]азепінію та вторинних амінів з триазолоазепіновим та арильним замісниками. Їх властивості зумовлені появою полімолекулярної захисної плівки товщиною до 20 нм.

Автор [3] охарактеризувала специфічну адсорбцію вторинного аміну з триазолоазепіновим та арильним замісниками у розчинах з $\text{pH} > 1,5$, що відбувається за рахунок неподілених пар амінного Нітрогену і негативно зарядженого Нітрогену триазольного циклу за донорно-акцепторним механізмом (рис. 1.7).

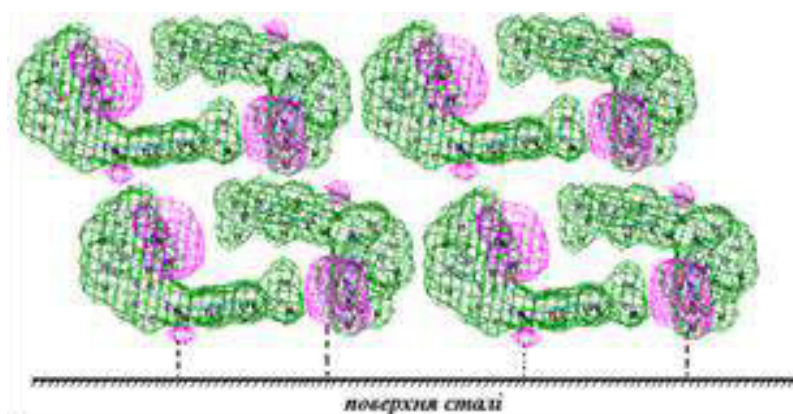


Рис. 1.7. Схема утворення захисної плівки при адсорбції вторинного аміну в розчинах хлоридної кислоти з $\text{pH} > 1,5$

Електростатичні сили, що виникають між частинами молекул з позитивним молекулярним потенціалом та негативно зарядженою поверхнею

зумовлюють зв'язування молекул. Конформація молекул та специфічний розподіл негативного та позитивного електростатичного потенціалу спричиняють полімолекулярну адсорбцію, що є результатом утворення захисних плівок товщиною до 20 нм, які, в свою чергу, знижують гідрофобність поверхні сталі. Беручи до уваги розміри молекули, число шарів в плівці сягає 10-15. Радіус впливу сил при специфічній адсорбції є меншим в порівнянні зі валентними силами, що зумовлює десорбцію молекул із зростанням температури і, внаслідок, деякому зменшенню протикорозійних властивостей вторинних амінів.

У середовищах що мають більшу кислотність ($\text{pH} < 1,5$) домінуючим в адсорбції є електростатичний чинник, через те, що участь Нітрогену, що входить до $-\text{NH}-$ групи, при утворенні донорно-ацепторних зв'язків стає неможливим. Як результат зниження захисних властивостей при зростанні температури з 293К до 333К (в 1М HCl на 2,9 %; в 3,5М HCl – на 10,5 %).

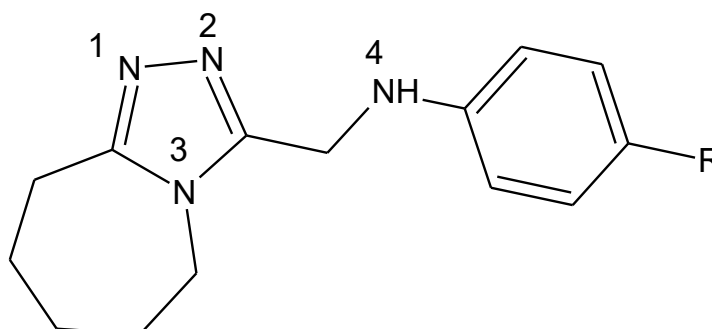
Але наведені дані потребують більш детального дослідження, зокрема визначення впливу ступеня протонування на протикорозійні властивості вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Ряд вторинних *N*-гетарилметил-*N*-ариламінів, зокрема *N*-арил-*N*-(6,7,8,9-тетрагідро-5*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]азепін-3-ілметил)-аміни, загальної формули (табл. 2.1):



Таблиця 2.1

Сполука	R	Назва речовини	Брутто формула	Молярна маса, г/моль
I	H	Феніл (6,7,8,9-тетрагідро-5 <i>H</i> - [1,2,4]триазоло-[4,3- <i>a</i>] азепін-3-ілметил)-амін	C ₁₄ H ₁₈ N ₄	242
II	F	(4-флуорофеніл)(6,7,8,9-тетрагідро-5 <i>H</i> - [1,2,4]триазоло[4,3- <i>a</i>] азепін-3-ілметил)-амін	C ₁₄ H ₁₇ FN ₄	260
III	Cl	(4-хлорофеніл)(6,7,8,9-тетрагідро-5 <i>H</i> - [1,2,4]триазоло[4,3- <i>a</i>] азепіно-3-ілметил)-амін	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₄	277
IV	I	(4-йодофеніл)(6,7,8,9-тетрагідро-5 <i>H</i> - [1,2,4]триазоло[4,3- <i>a</i>] азепіно-3-ілметил)-амін	C ₁₄ H ₁₇ IN ₄	368

Сполуки одержано [66] та надано для дослідження Макеєм О.П.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Комп'ютерні розрахунки та моделювання.

Комп'ютерне моделювання гідратованих форм молекул досліджених інгібіторів здійснювали з використанням пакету програм ChemOffice 9.0. (Cambrige Soft).

Розрахунки електронних зарядів атомів молекул та їх енергетичних характеристик здійснено з використанням комп'ютерної програми HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) за методом PM3. Метод використовується для органічних молекул, що містять елементи головних підгруп I і II груп періодичної системи. Дозволяє отримувати більш якісні результати у порівнянні з іншими для молекул, що містять Нітроген та Оксиген. Параметри для методу отримані з великого числа і виду експериментів із результатами розрахунків. При розрахунку в якості алгоритму оптимізації молекулярної структури використовували Fletcher-Reeves (метод сполучених градієнтів Флетчера-Рівса першого порядку), який відноситься до двохкрокових градієнтних методів [67, 68].

Розраховували наступні квантово-хімічні характеристики молекул:

$E_{нов}$ – повна енергія (складається з кінетичної енергії електронів, потенційної енергії взаємодії електронів та ядер, потенційної енергії взаємодії електронів та потенційної енергії взаємодії атомних ядер) в наближенні Борна-Оппенгеймера, яка є однією з характеристик стабільності частинки.

E_{am} – сумарна енергія двохатомних взаємодій – енергія атомізації;

E_A – сума енергій ізольованих атомів;

E_{el} – електронна енергія хімічних частинок речовини;

E_{ZZ} – енергія електростатичної взаємодії атомних островів хімічної частинки;

ΔH_f – ентальпія утворення;

D – дипольний момент;

E_{LUMO} – енергія нижчої вакантної молекулярної орбіталі;

E_{HOMO} – енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі.

Оцінку нуклеофільних/електрофільних властивостей молекул інгібіторів здійснювали за E_{LUMO} та E_{HOMO} [69].

– частку протонуваних молекул в залежності від рН середовища (ACD/LogD);

2.2.2. Ефективність вторинних амінів як інгібіторів корозії досліджували *гравіметричним методом* з використанням пластин конструкційної сталі СтЗпс (площа поверхні 0,0027 м²) відшліфовані за 4-5 класом чистоти.

Сталь СтЗпс застосовується в утримуючих елементах зварних та незварних конструкцій та деталей, що працюють при перемінних навантаженнях в інтервалі температур від -40 до +425⁰С; використовують для виготовлення зварних і безшовних газопроводів [70]. За хімічним складом сталь СтЗпс відноситься до маловуглецевої. Для виробництва сталі даної марки за основу беруть Fe масова частка якого у сплаві становить 99,094 %. Також зазначена марка сталі містить: С – 0,19 %; Si – 0,07 %; Mn – 0,54 %; Ni – 0,01 %; S – 0,038 %; P – 0,007 %; Cr – 0,02 %; N – 0,007 %; Cu – 0,02 %; As – 0,004 %.

Перед внесенням у корозивне середовище зразки сталі знежирювали спиртом і зважували на аналітичних терезах з точністю до 5·10⁻⁵ г. В якості корозивного середовища використовували водні розчини H₂SO₄ з рН 0; 0,3; 0,7; 1,0 та 2,0. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра.

Час витримки зразків 6 годин при 298±2 К. Концентрація інгібітора 1 ммоль/л.

За втратою маси розраховували:

- швидкість корозії
$$K = \frac{m_0 - m}{t \cdot S}, \text{ де}$$

m_0 – маса зразка до дослідження, г ;

m – маса зразка після дослідження, г ;

t – час дослідження, год ;

S – площа поверхні зразка, м² ;

- коефіцієнт гальмування корозійного процесу $\gamma = \frac{K}{K'}$, де

K' – швидкість корозії з інгібітором, г/м²•год ;

K – швидкість корозії без інгібітору, г/м²•год ;

- захисний ефект $Z = 1 - \frac{1}{\gamma} \times 100\%$

2.2.3. Обробку одержаних експериментальних даних здійснювали з використанням програми Microsoft Excel. Статистичне опрацювання результатів експерименту проводили для рівня значущості 0,05 з врахуванням нормального t -розподілення. Кількість повторностей – 3. Відносна похибка представлених даних не перевищує 10 %.

РОЗДІЛ 3

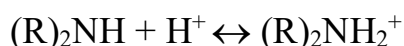
Особливості протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів

Протонування - це процес приєднання протона (позитивно заряджений Гідроген) до атома, молекули або йону.

Процес протонування можливий при наявності у частинки, що протонується атома з неподіленою парою електронів. Таким атомом частіше всього виступає Нітроген. Найбільш вірогідними умовами для цього процесу є кислі середовища, зокрема розчини сильних кислот, в яких наявні протони.

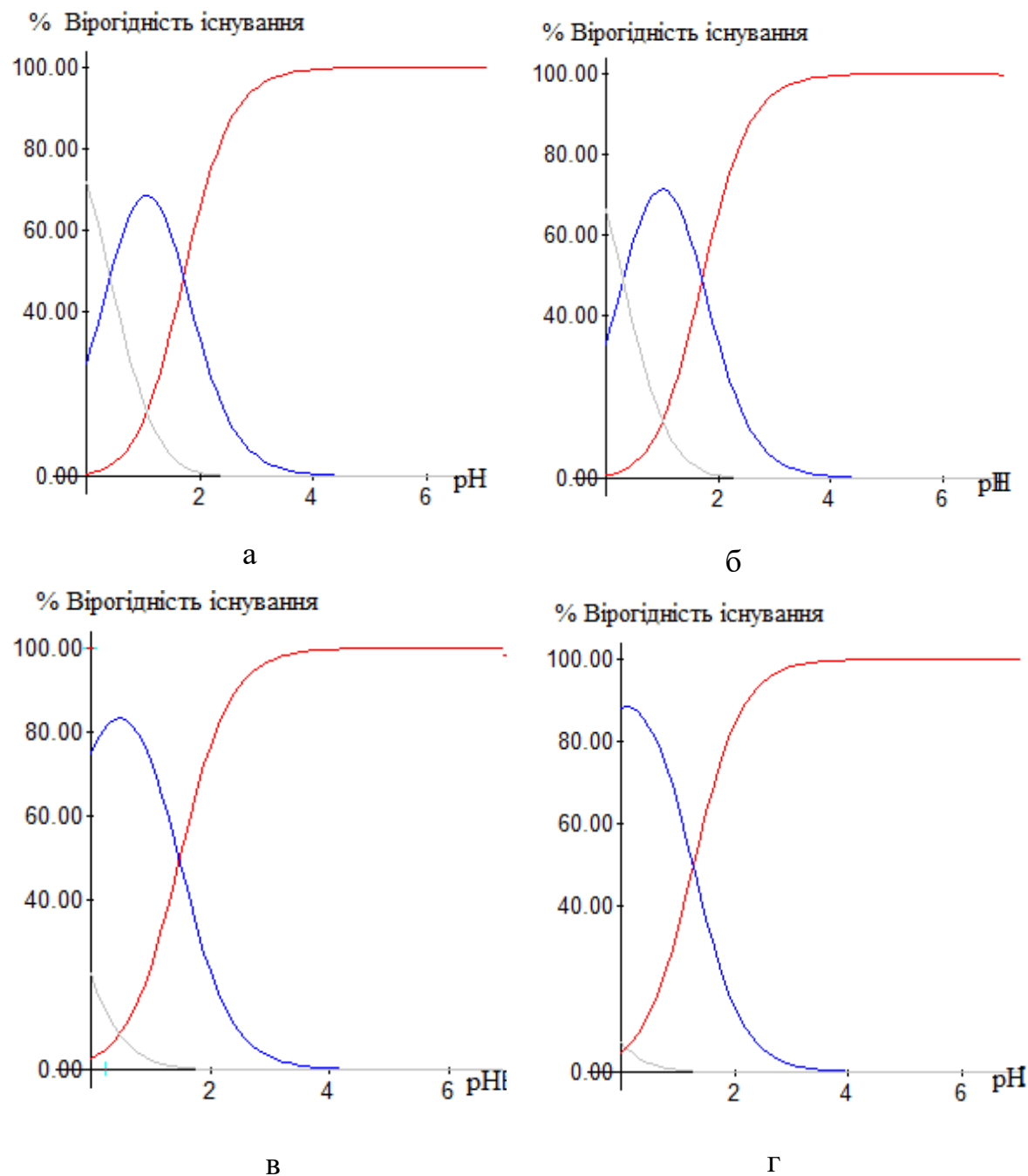
Під час протонування відбувається зміна заряду частинок – заряд стає більш позитивним, зокрема нейтральні молекули набувають позитивного заряду, заряд йонів збільшується. Протонування частинок, як правило, змінює оптичні властивості, гідрофобність, реакційну здатність речовини, її адсорбційні властивості. Зазвичай цей процес являє собою оборотну хімічну реакцію [71].

Схема протонування вторинних амінів у кислому середовищі може бути представлена загальним рівнянням:



Особливістю досліджених вторинних амінів є декілька атомів Нітрогену. Крім амідного, атоми Нітрогену, що входять до складу триазольного циклу, також можуть приєднувати протон. Тож теоретично для досліджених вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів можливо протонування по всіх чотирьох атомах Нітрогену.

З використанням програми ACD-LABS; ACD/LogD встановлено, що вторинні N-гетарилметил-N-ариламіни можуть існувати у водних середовищах у трьох формах: непротонованої, протонованої по одному атому Нітрогену та протонованої по двох атомах Нітрогену. Залежність вірогідності існування молекул у водних розчинах від рН середовища представлена на рис. 3.1 (а-г).

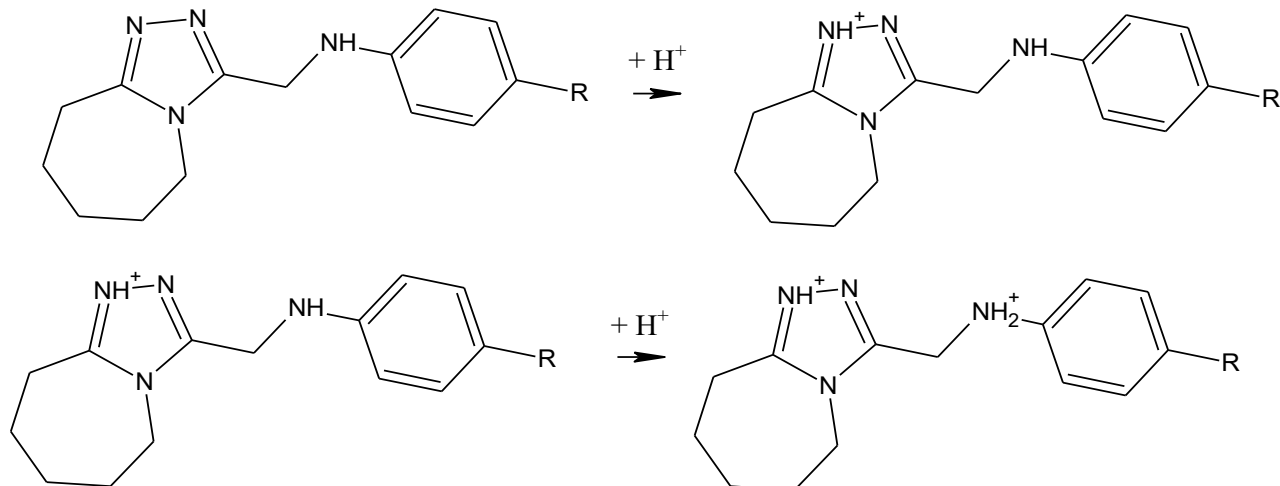


■ – непротонована форма атома Нітрогену; ■ – форма, протонувана за одним атомом Нітрогену; ■ – форма, протонувана за двома атомами Нітрогену.

Рис. 3.1 Вірогідності існування молекул у певних формах у водних розчинах з різним рН: а) R=H; б) R=F; в) R=Cl; г) R=I.

Виходячи з одержаних даних, встановлено, що найбільший вплив рН середовища на протонування молекул відбувається в межах від 0 до 4. В нейтральному та лужному середовищах протонування не відбувається взагалі.

Досліджені аміни протонуються в дві стадії. При зменшенні кислотності ($\text{pH} < 4$) спочатку відбувається протонування Нітрогену триазольного циклу, а потім амідного Нітрогену, що можна представити наступними схемами:



За даними рис. 3.1. відслідковується, що існування вторинних амінів в тій чи іншій формі також залежить від природи замісника в *para*-положенні бензольного кільця. Так, для сполуки з незаміщеним фенільним фрагментом ($\text{R}=\text{H}$) при значеннях pH в межах від 0 до 0,4 молекула переважно протонувана за двома атомами Нітрогену N^1 та N^4 (див. розділ 2, с. 30), в інтервалі $0,4 < \text{pH} < 1,7$ – переважно протонувана лише за N^1 і в менш кислому середовищі – непротонувана.

Для сполуки з *para*-фторфенільним замісником при pH до 0,3 переважною є форма молекули протонованої за двома атомами Нітрогену, при pH від 0,3 до 1,3 молекула переважно протонувана за одним атомом Нітрогену. При $\text{pH} > 1$ молекула непротонувана.

Сполука з *para*-хлорфенільним замісником ($\text{R}=\text{Cl}$) при pH в межах від 0 до 1 переважною є форма молекули протонованої за одним атомом Нітрогену. При $\text{pH} > 2$ у молекулі переважає непротонувана форма атома Нітрогену. Протонувана форма молекули за двома атомами Нітрогену N^1 та N^4 існує в інтервалі $0 < \text{pH} < 1,9$.

У молекулі, де замісником у бензольному кільці є йод ($\text{R}=\text{I}$), в межах pH від 0,1 до 1,2 переважає протонувана форма за одним атомом Нітрогену N^1 . При

значеннях $\text{pH} > 1,2$ молекула непротонована. Якщо значення pH менші 1,6 то існує невелика вірогідність існування молекули протонованої за N^1 та N^4 .

Таким чином, для молекул досліджених вторинних амінів в ряду $\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{I}$ знижується вплив замісника на протонування молекул в кислих водних розчинах.

Розглянемо вірогідність існування молекул у певних формах для досліджених кислих середовищ (рис. 3.2, а-г).

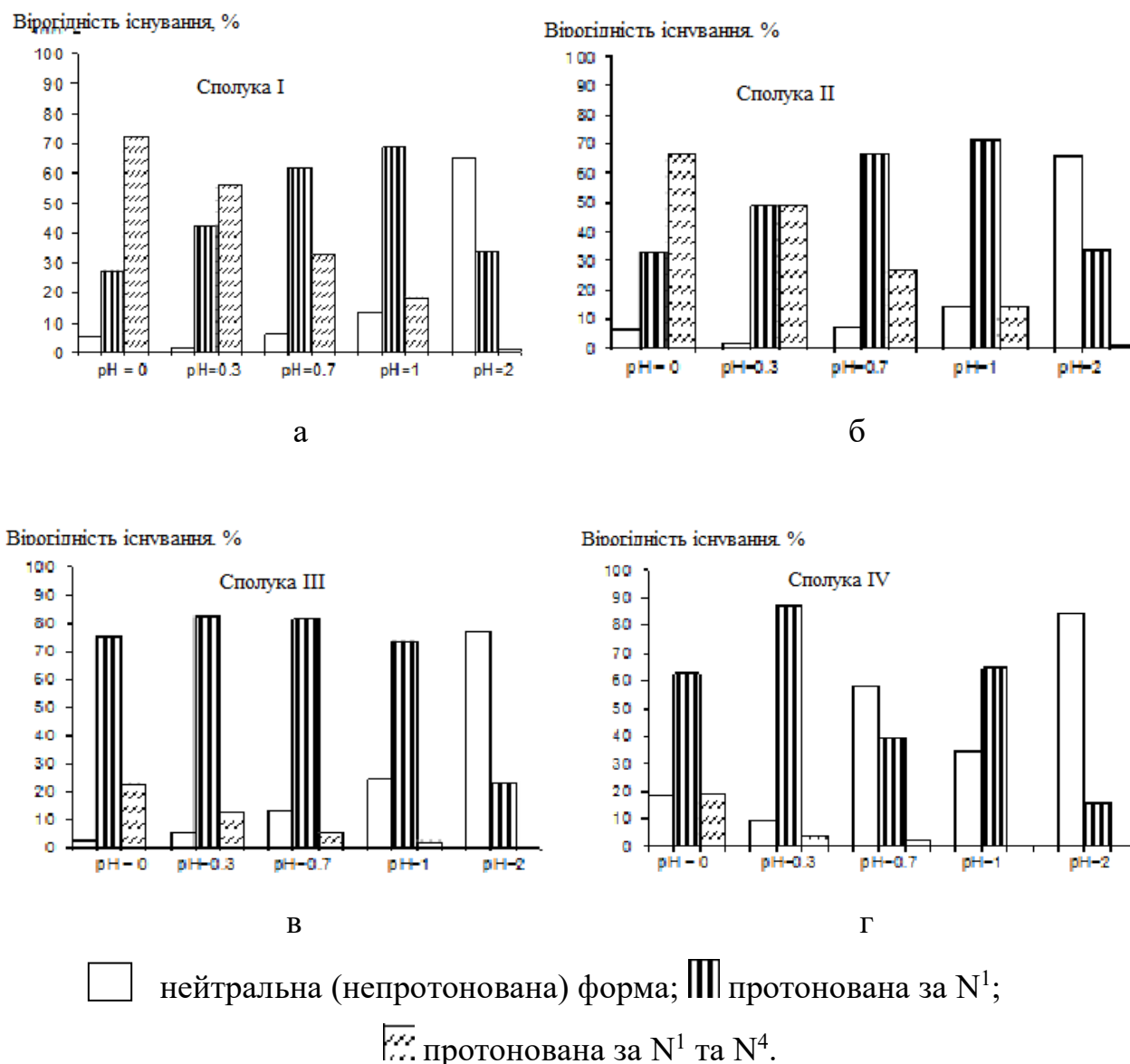


Рис. 3.2. Вірогідність існування молекул вторинних амінів у різних формах у водних розчинах в залежності від pH : а) $\text{R}=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{F}$; в) $\text{R}=\text{Cl}$; г) $\text{R}=\text{I}$.

В розчинах з рН=0 28% молекул сполуки з R=H існують у формі протонованої за атомом Нітрогену триазольного циклу, 32% – сполуки R=F, 75 % молекул сполуки з R=Cl та 62 % молекул сполуки з R=I.

Якщо розчин стає менш кислим, зокрема для рН рівним 0,3, 41 % сполуки I (R=H) існує у формі протонованій за N¹; 49 % – сполуки II (R=F), 83 % – сполуки III (R=Cl) та 88% молекул сполуки з *пара*-йодфенільним замісником.

При рН= 0,7 сполука I на 62 % протонована за N¹, 65 % – сполука II, 82 % молекул сполуки III існують у протонованій формі за атомом Нітрогену триазольного циклу та 39% сполуки IV.

Водний розчин з рН=1 збільшує вірогідність існування молекул у формі протонованої за одним атомом Нітрогену. Зокрема 69 % молекул сполуки з R=H, 71 % – сполуки II (R=F) , 74 % – сполуки з R=Cl та 6 8% – сполуки з R=I.

В середовищі з рН=2 протонована форма молекул сполуки I та сполуки II за атомом Нітрогену триазольного циклу існують на 33 % та 34 % відповідно, сполуки з R=Cl – 25%, сполуки з R=I – 18%.

Існування молекул сполуки без замісника у фенільному фрагменті (R=H) у протонованій формі за двома атомами Нітрогену N¹ та N⁴ у водному середовищі з рН=0 дорівнює 72 %, для молекул сполуки з R=F вірогідність існування становить 67 %, 22 % – сполуки III та 19 % сполуки IV.

В розчині з рН=0,3 56 % молекул сполуки I існують у формі протонованій за N¹ та N⁴, сполуки II – 48 %, сполуки з R=Cl – 12%, а для сполуки IV лише 3 % молекул протонуються за двома атомами Нітрогену.

Якщо кислотність середовища дорівнює 0,7, сполука з R=H на 33 % протонована за N¹ та N⁴ , на 28 % – сполука R=F, на 5 % протонується сполука III і тільки на 2 % сполука з R=I.

При рН=1 та рН=2 вірогідність існування молекул протонованих за двома атомами Нітрогену (N¹ та N⁴) значно зменшується. Наприклад: при рН=1 сполука I може існувати тільки на 19 %, сполука II – на 16 %, тоді як при кислотності середовища 2 молекули обох сполук не можуть існувати в

протонованій формі за N^1 та N^4 . Так само і молекули сполук з *пара*-хлор-, та *пара*-йодфенільними замісниками не існують у протонованій формі за першим і четвертим атомом Нітрогену (N^1 , N^4) у водних середовищах з $pH=1$ та $pH=2$.

Імовірність існування нейтральних (непротонованих) форм молекул вторинних амінів з різними замісниками в фенільному фрагменті зі збільшенням кислотності середовища значно збільшується. Зокрема, для сполуки I (без замісника) вірогідність існування при $pH=0$ становить 5 %, при $pH=0,3$ – 2 %, при $pH=0,7$ – 8 %, при $pH=1$ – 14 %, а при $pH=2$ – 67 %.

Схожа картина спостерігається для сполуки II ($R=F$): при $pH=0$ вірогідність існування становить 7 %, при $pH=0,3$ – 2 %, при $pH=0,7$ – 8 %, при $pH=1$ – 13 % і при $pH=2$ – імовірність існування нейтральних форм молекул збільшується до 68 %.

Так само і сполука III ($R=Cl$) збільшує вірогідність існування непротонованої форми молекули в залежності зі зміною pH від 0 до 2. Коли $pH=0$, тоді нейтральна форма молекули існує з двох відсотковою вірогідністю, якщо $pH=0,3$ – 5 %, $pH=0,7$ – 13 %, $pH=1$ – 25 %, і при $pH=2$ – 80 %.

Для сполуки IV, якщо кислотність водного середовища дорівнює 0, тоді імовірність існування непротонованої форми молекули з *пара*-йодфенільним замісником становить 19 %, при $pH=0,3$ – 9 %, $pH=0,7$ – 59 %, $pH=1$ – 38 %, при $pH=2$ вірогідність дорівнює 83 %.

Таким чином, молекули вторинних амінів існують у водних розчинах при pH від 0 до 2 у протонованій формі, що залежить від природи замісника у фенільному радикалі. Це буде впливати на розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах молекул та їх протикорозійну дію.

РОЗДІЛ 4

**Квантово-хімічна характеристика та конформація молекул
вторинних N-гетарилметил-N-ариламіни**

Квантово-хімічні розрахунки є одним з основних методів дослідження у сучасній хімічній науці. Вони дозволяють встановлювати будову і властивості речовин, також теоретично передбачати певні активності нових сполук. Методи квантової хімії дозволяють доволі точно розрахувати взаємне розташування атомів у молекулі, визначити кути між хімічними зв'язками, розрахувати енергії основних станів молекул і теплоту хімічних реакцій, а також визначити шляхи, якими ці реакції здійснюються. Розвинуті в останні роки методи квантової молекулярної динаміки дозволяють промодельовати й відтворити у вигляді відеороликів те, як відбувається перебудова молекули при хімічних реакціях.

Для квантово-хімічних розрахунків методом молекулярної механіки ММ+ проведено просторово-геометричну оптимізацію молекул та за методом РМЗ розраховані електронні заряди атомів молекул та їх енергетичні характеристики. Обчислені квантово-хімічні показники молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Квантово-хімічні показники вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів

R	Показники						
	ΔH_f^0 кДж/моль	$- E_{пов}$ МДж/моль	$- E_{ат}$ МДж/моль	$- E_A$ МДж/моль	$- E_{ел}$ МДж/моль	E_{zz} МДж/моль	D
H	246,22	249,53	15,59	233,94	1819,09	1569,55	5,89
F	64,18	290,56	15,63	274,92	2004,37	1713,81	7,18
Cl	217,62	278,64	15,52	263,11	1980,09	1701,46	6,69
I	335,35	275,91	15,39	260,52	1970,97	1695,07	6,54

Ентальпія утворення (ΔH_f^0) є термодинамічною характеристикою і являє собою тепловий ефект реакції утворення сполуки з простих речовин. Тобто, це кількість енергії доступної для перетворення в теплоту, яка поглинається або виділяється при утворення 1 моль складної речовини при $T = \text{const}$ та $p = \text{const}$. Проаналізувавши показники вторинних амінів, видно, що найбільшу ентальпію утворення має сполука з $R=I$ яка дорівнює 335,35 кДж/моль. Найменше значення має сполука з *пара*-фторфенільним замісником, $\Delta H_f^0 = 64,18$ кДж/моль. Для сполуки з $R=Cl$ ентальпія утворення становить 217,62 кДж/моль, а для сполуки без замісника ($R=H$) – 246,22 кДж/моль.

Однією з характеристик стабільності молекули є повна енергія ($E_{пов}$), яка збільшується в ряду $H < I < Cl < F$. Це вказує на те, що найбільш стабільною є молекула аміну з незаміщеним замісником.

Енергія атомізації ($E_{ам}$) - це енергія ендоенергетичного ефекту перетворення одного моля простої речовини в стан вільних, не взаємодіючих один з одним атомів (зазвичай цей ендоефект визначають для стандартних умов). Енергія атомізації відображає міцність зв'язків між атомами в простій речовині і, в деяких випадках, прирівняна з енергією цих зв'язків [72]. Зокрема, енергія атомізації молекул з $R=F$ має найбільше значення і дорівнює 15,63 МДж/моль, для сполуки з $R=H$ – 15,59 МДж/моль, для сполуки з $R=Cl$ становить 15,52 МДж/моль, для $R=I$ – 15,39 МДж/моль. Слід зазначити, що енергія атомізації простої речовини є одним з вирішальних факторів, що визначають значення енергій активації реакцій за участю цієї простої речовини. Енергія активації тим менше (і реакційна здатність простої речовини тим вище), чим менше його енергія атомізації.

E_A - сумарна енергія ізольованих атомів зростає залежно від природи замісника в *пара*- положенні бензольного кільця. Так, для сполуки з $R=F$ - 274,92 МДж/моль, для $R=Cl$ - 263,11 МДж/моль, для $R=I$ - 260,52 МДж/моль, а от для сполуки без замісника сумарна енергія ізольованих атомів має найменше значення і дорівнює 233,94 МДж/моль.

Електронна енергія хімічних частинок речовини (E_{el}) (МДж/моль) та енергія електростатичної взаємодії атомних островів хімічної частинки (E_{ZZ}) зменшуються в ряді $F > Cl > I > H$.

Основною метою квантово-хімічних розрахунків є знаходження системи багатоцентрових одноелектронних хвильових функцій, що описують стан кожного з електронів молекулярної системи, тобто набору молекулярних орбіталей. Ці хвильові функції необхідні для розрахунку середніх значень різних фізико-хімічних величин, серед яких виключне місце належить енергії. Отримати інформацію про розподіл електронів в області окремих атомів і в областях між сусідніми атомами молекулярної системи можна також із аналізу молекулярних орбіталей. Однак серед експериментально вимірюваних фізико-хімічних величин є ряд таких, без яких неможливо обійтись при описанні властивостей молекул і теоретична інтерпретація яких, таким чином, є цілком необхідною [73]. Як приклад таких величин розглянемо розрахунок дипольного моменту. Найбільше значення порівняно з іншими має сполука з $R=F$ – 7,18; сполука з $R=Cl$ становить 6,69; для $R=I$ дипольний момент дорівнює 6,54; а от для сполуки з $R=H$ – 5,89 це найменше значення.

Таким чином, для молекул досліджених вторинних амінів в ряді $F > Cl > I > H$ збільшується вплив замісника, що знаходиться в пара- положенні бензольного кільця, на значення дипольного моменту. Слід зазначити, що ця величина може використовуватись для оцінки точності методу розрахунку електронної і особливо просторової структури молекул, оскільки дипольний момент є величиною, що визначається експериментально.

Оцінку нуклеофільних/електрофільних властивостей молекул інгібіторів здійснювали за E_{LUMO} та E_{HOMO} . Щоб охарактеризувати реакційну здатність досліджуваних молекул розраховали величину енергетичної щілини ΔE ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) всі значення наведені у табл. 4.2.

Значення найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}), що має найнижчу енергію з усіх незаселених електронами молекулярних орбіталей

хімічної частинки. Найвища зайнята молекулярна орбіталь ($E_{НОМО}$) – має найвищу енергію з усіх зайнятих електронами молекулярних орбіталей.

Таблиця 4.2

Квантово-механічні показники вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів
(ChemOffice 2005)

R	Показники		
	E_{LUMO} , eV	$E_{НОМО}$, eV	ΔE , eV
H	0,817	-8,148	8,965
F	0,624	-8,178	8,802
Cl	0,660	-8,289	8,949
I	0,469	-8,439	8,908

Як видно з табл.4.2 найбільшу величину енергетичної щілини має сполука без замісника у бензольному ядрі. Значення ΔE зменшується в ряду $H > Cl > I > F$. Відтак високі значення ΔE молекули вказують на збільшення електронної стабільності та зменшення реакційної здатності, в той час, як більш низькі параметри енергії щілини навпаки вказують на високу реакційну здатність, оскільки енергія для видалення електрону з останньої зайнятої молекулярної орбіталі буде низькою.

Саме тому для досліджуваних похідних вторинних амінів розраховували енергетичні рівні нижньої вакантної і верхньої зайнятої молекулярних орбіталей. Найменше значення енергії LUMO має сполука з пара-йодфенільним замісником у бензольному ядрі, та становить 0,469 eV. E_{LUMO} збільшується у ряду $I < F < Cl < H$.

Найвищу від'ємну енергію з усіх зайнятих електронами молекулярних орбіталей має сполука з $R=I$ – 8,439, потім значення зменшуються: для $R=Cl$ становить – 8,289; для $R=F$ дорівнює – 8,178; і найменшу енергію має сполука з $R=H$, що має значення – 8,148.

Конформація та розподіл зарядів на атомах непроторованих молекул похідних N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил) аміну представлені у табл. 4.3., а протонованих у табл. 4.4.

Таблиця 4.3

Моделювання непроторованих молекул вторинних амінів

R	Заряди на атомах молекул
1	2
H	
F	
Cl	

Продовження табл. 4.3

1	2
I	

Протонування молекул може призводити до зміни як конформації, так і розподілу зарядів на атомах Нітрогену.

Таблиця 4.4

Модельовання проторованих молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів

R	Заряди на атомах молекул
1	2
H	

Продовження табл. 4.4

1	2
F	<p>ORTEP diagram of compound F. The structure shows two fused six-membered rings. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths and angles are provided for the structure.</p>
Cl	<p>ORTEP diagram of compound Cl. The structure shows a complex polycyclic system with multiple fused rings and a chlorine atom. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths and angles are provided for the structure.</p>
I	<p>ORTEP diagram of compound I. The structure shows a complex polycyclic system with multiple fused rings and a chlorine atom. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths and angles are provided for the structure.</p>

Для забезпечення інгібувальної дії важливим є розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах, якими можуть бути атоми Нітрогену (табл. 4.5)

Таблиця 4.5

Розподіл зарядів на атомах Нітрогену для непротонованої та протонованої форми вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів

R	Атоми Нітрогену (номери див. розділ 2 с. 30)							
	N ¹		N ²		N ³		N ⁴	
	непрот. форма	протон. форма	непрот. форма	протон. форма	непрот. форма	протон. форма	непрот. Форма	протон. форма
H	-0,086	-0,048	-0,055	-0,043	0,269	0,334	0,027	0,528
F	-0,084	0,124	-0,054	0,083	0,272	0,550	0,030	0,201
Cl	-0,085	-0,052	-0,054	-0,073	0,270	0,324	0,030	0,369
I	-0,085	-0,050	-0,053	-0,045	0,271	0,330	0,029	0,508

У непротонованій формі для всіх досліджених сполук заряд на атомі N¹ має значення в межах від -0,086 до -0,084. Для сполук з R=H, Cl, I заряд на першому атомі Нітрогену (N¹) в протонованій формі є менш негативним майже в два рази. Для вторинного аміну з *para*-фторфенільним замісником заряд збільшується і стає позитивним (+0,124).

У непротонованій формі заряд на атомі Нітрогену N² має значення від -0,055 до -0,053. При протонуванні сполуки з Cl у фенільному радикалі заряд стає більш негативним, для інших сполук – більш позитивним. При цьому для речовини з R=F заряд збільшується від -0,054 до +0,083.

В протонованій формі для всіх сполук заряд на атомах N³ та N⁴ збільшується, для N⁴ – більш суттєво у 10-20 разів.

Таким чином, протонування молекул призводить до перерозподілу зарядів на адсорбційно-реакційних центрах молекул, що є важливим для взаємодії з поверхнею металу та утворенню захисних плівок. Також змінюється конформація молекул – протоновані молекули набувають більш плоскої конфігурації, що сприяє їх адсорбції на металі.

РОЗДІЛ 5

Протикорозійна дія та її кореляція з енергетичними показниками молекул вторинних амінів

Протонування молекул досліджених вторинних амінів привело до перерозподілу зарядів на адсорбційно-реакційних центрах, що в свою чергу впливає на протикорозійну дію. Залежність захисного ефекту від рН розчину представлена на рис. 5.1, з якого видно, що протикорозійна дія змінюється хвилеподібно.

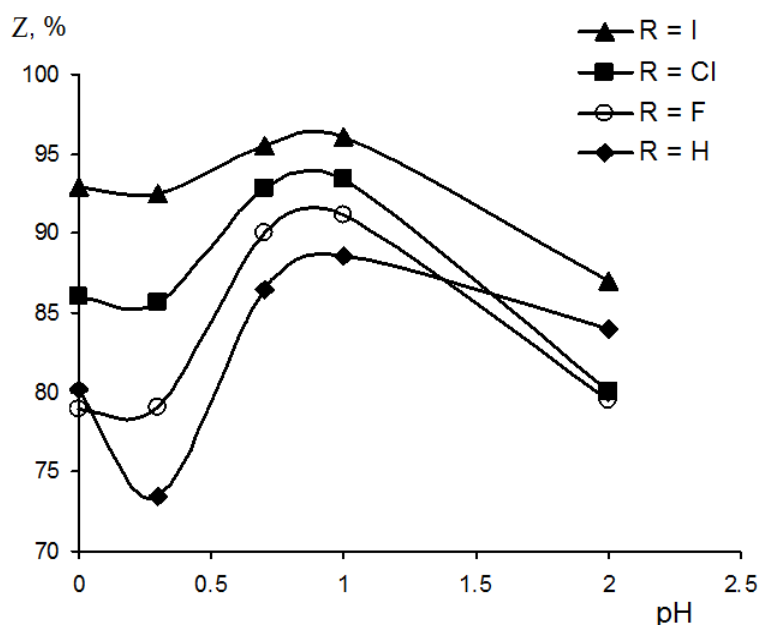


Рис.5.1. Залежність ступеня захисту (Z, %) від рН водних розчинів сульфатної кислоти.

Найбільшу ефективність інгібування зазначені похідні виявляють у розчинах, де молекули переважно протоновані за одним атомом Нітрогену, зокрема в 0,1М розчині сульфатної кислоти (рН=1). При концентрації 1 ммоль/л ефективність інгібування становить 88,58 %-96,09 % в залежності від замісника у бензольному кільці. Менший ступінь захисту досліджувані похідні проявляють при рН розчину 0,7, Z дорівнює 86 % - 96 %.

Для того, щоб встановити чи залежить захисний ефект від енергетичних характеристик молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів, проаналізували залежності $Z - f(E_{LUMO})$; $Z - f(E_{HOMO})$ та $Z - f(\Delta E)$ в середовищах зі значеннями рН 0; 0,3; 0,7; 1,0 та 2,0. Одержані результати представлені на рис. 5.2-5.6.

Залежність захисних властивостей вторинних амінів від енергетичних характеристик при рН=0 зображено на рис. 5.2.

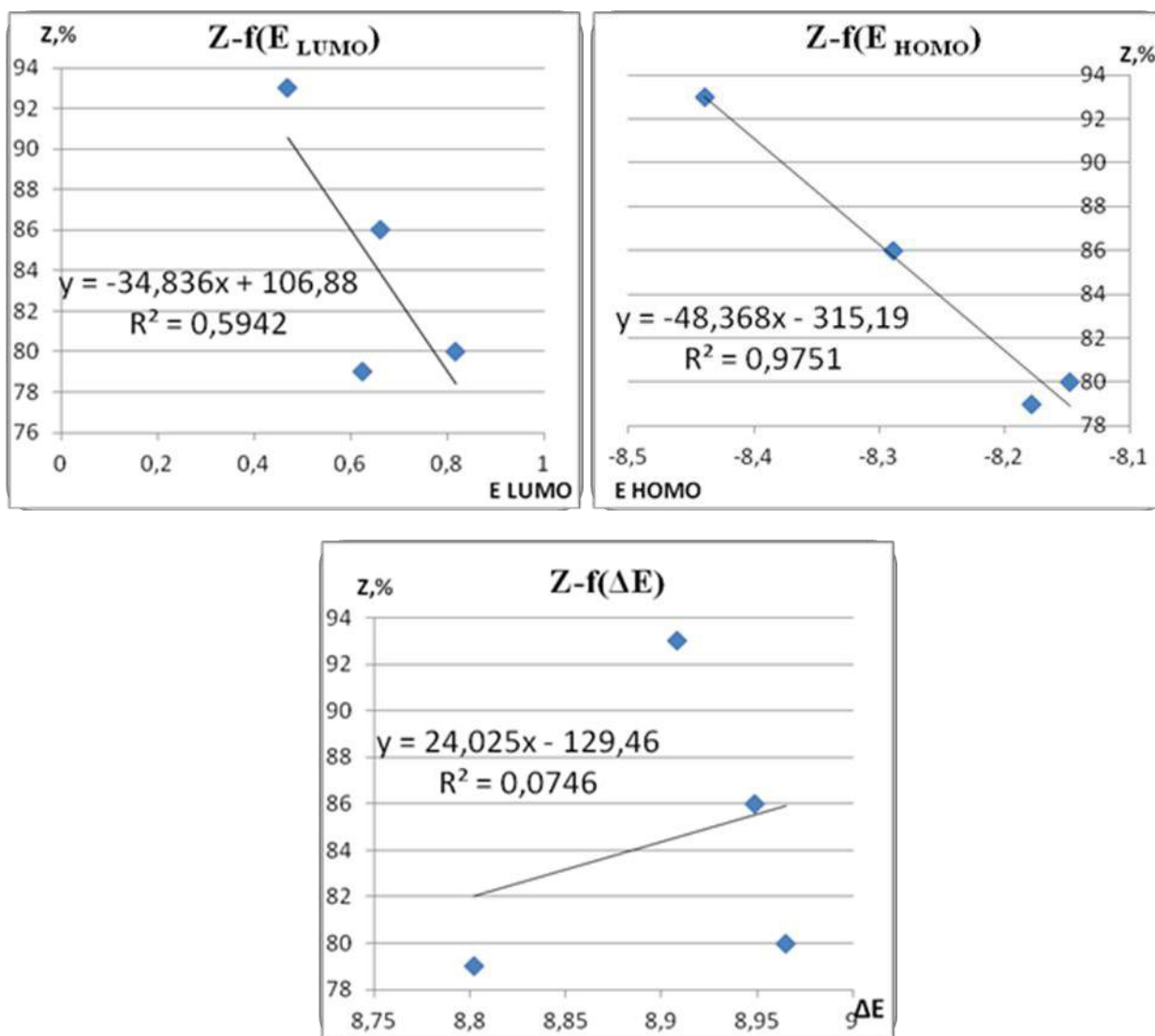


Рис.5.2. Графіки залежності ступеня захисту (Z, %) від величин енергій E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE при значеннях водних розчинів H_2SO_4 рН=0.

Величина достовірності апроксимації (R^2) для графіка залежності ступеня захисту від значення енергії найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}) дорівнює 0,5942, що свідчить про середню кореляцію між наведеними значеннями. Коефіцієнт кореляції для залежності Z від енергії найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) становить 0,9751, що вказує на дуже сильну кореляцію. Слід відмітити, що це найвищий коефіцієнт кореляції з усіх досліджених залежностей. Апроксимація для залежності Z від величини енергетичної щілини ΔE дорівнює 0,07546, що вказує на дуже слабку кореляцію.

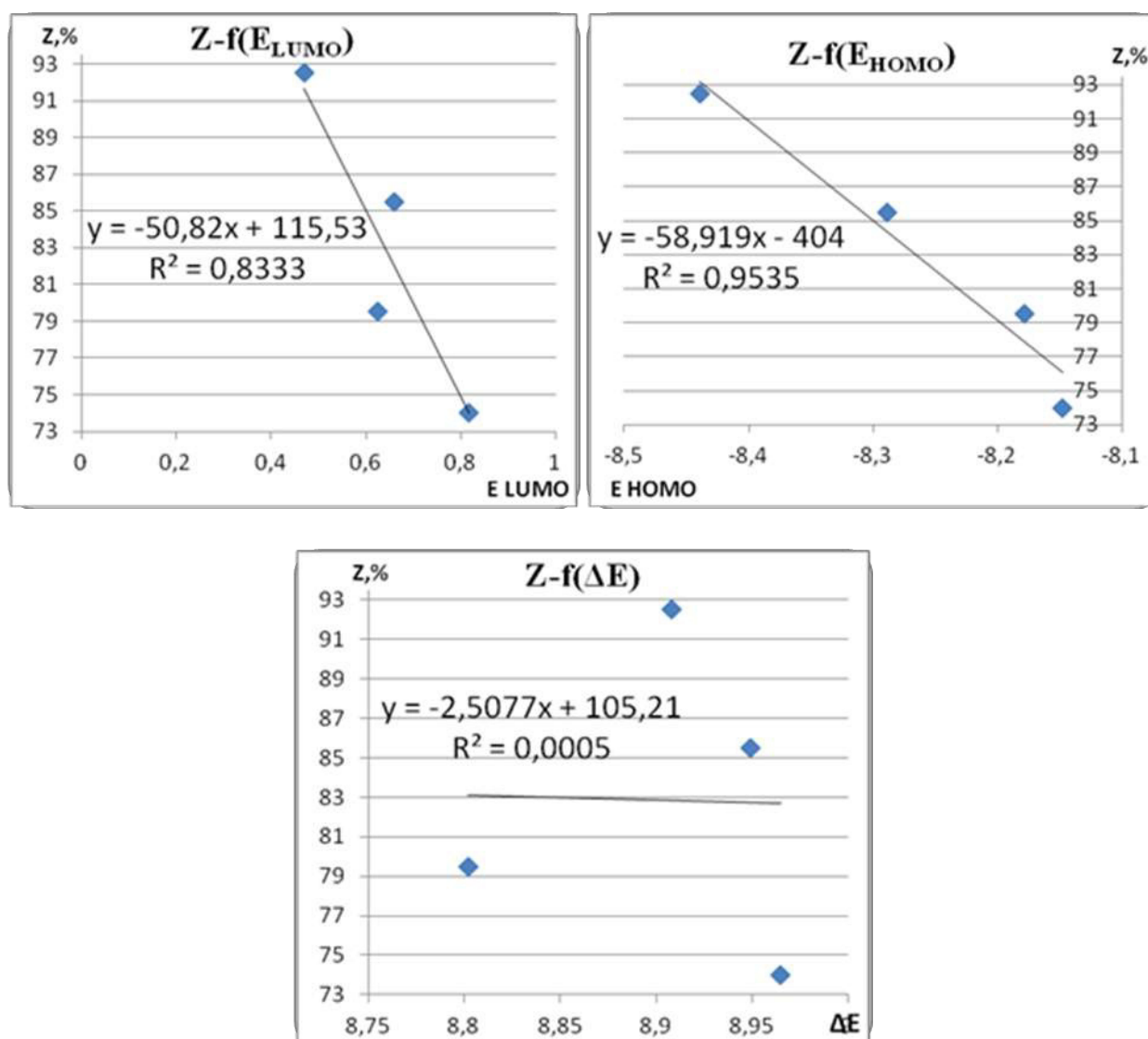


Рис.5.3. Графіки залежності ступеня захисту ($Z, \%$) від величин енергій E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE для водних розчинів H_2SO_4 з $pH=0,3$.

У сульфатному розчині з $\text{pH}=0,3$ (рис. 5.3) апроксимація для залежності Z від E_{LUMO} показала, що існує сильна кореляція – коефіцієнт апроксимації становить 0,8333. Визначена дуже сильна пряма залежність між значеннями Z та E_{HOMO} , оскільки коефіцієнт кореляції має значення близьке до одиниці, а саме 0,9535. І навпаки, взаємозв'язок між значеннями Z та ΔE відсутній, тому що $R^2 = 0,0005$.

При $\text{pH}=0,7$ (рис. 5.4) значення коефіцієнта апроксимації для залежності Z від значення найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}) дорівнює 0,8953. R^2 для залежності Z від E_{HOMO} становить 0,8681, а для Z від ΔE – 0,0284.

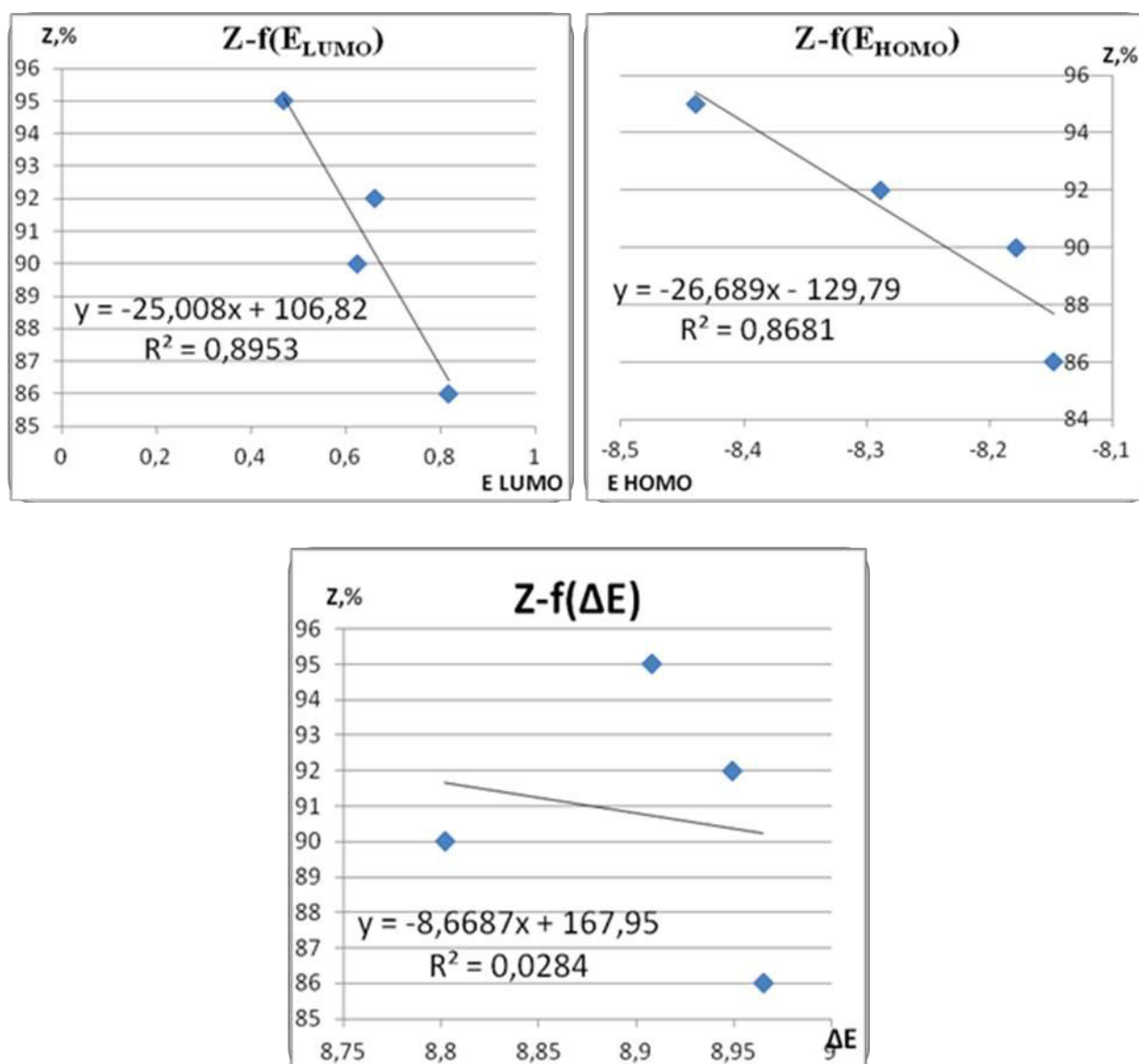


Рис.5.4. Графіки залежності ступеня захисту ($Z, \%$) від величин енергій E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE для водних розчинів H_2SO_4 з $\text{pH}=0,7$.

Якщо розчин сульфатної кислоти має значенням $\text{pH}=1$ (рис. 5.5), то коефіцієнти кореляції вказують на порівняно сильну пряму залежність. Зокрема, значення R^2 для залежності Z від величин енергій E_{LUMO} – 0,8527 (сильна кореляція), для залежності Z від E_{HOMO} – 0,9647 (дуже сильна кореляція). Апроксимація залежності ступеня захисту від величини енергетичної щілини ΔE дорівнює 0,0011 і говорить про відсутність взаємозв'язку між величинами.

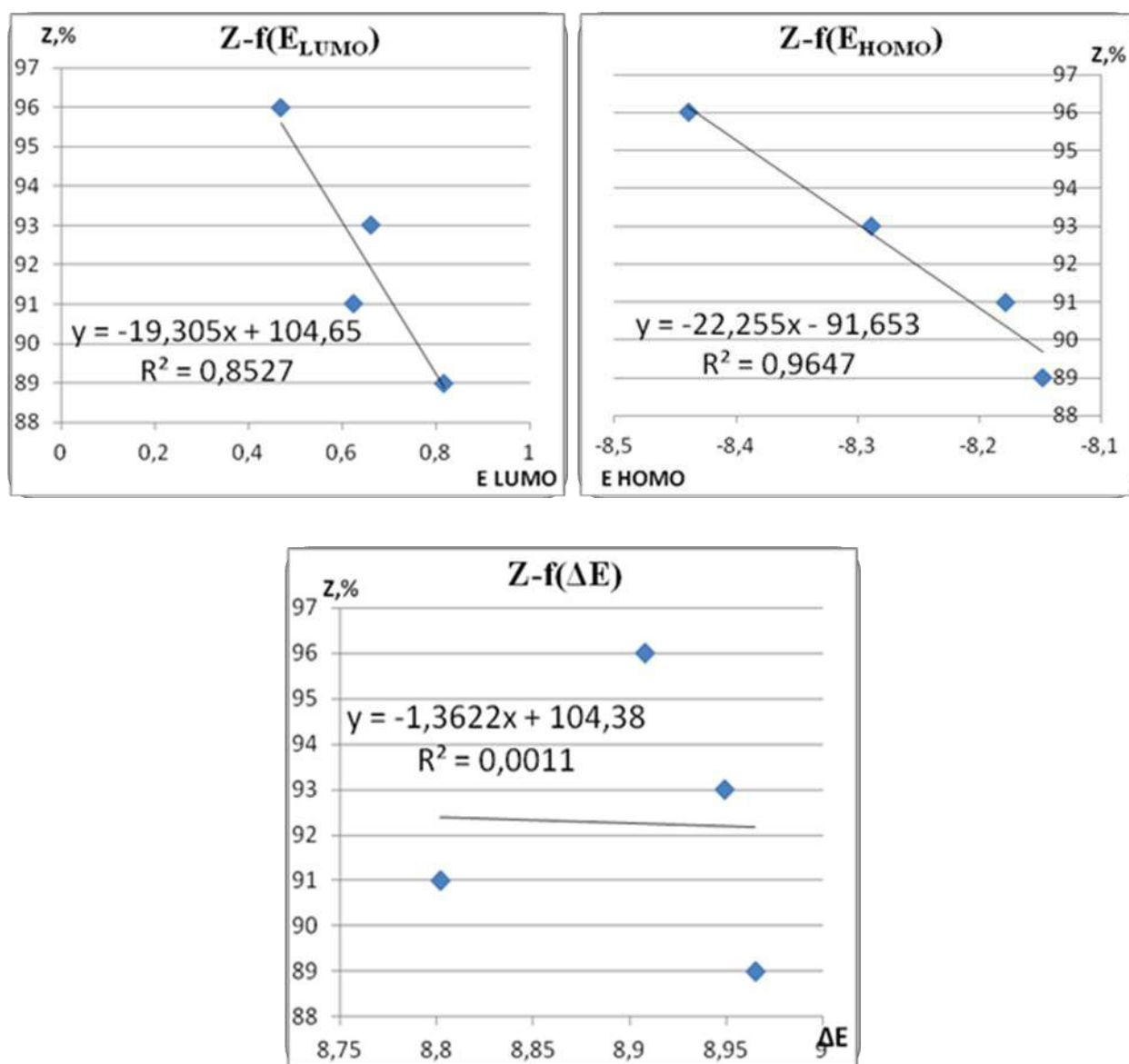


Рис.5.5. Графіки залежності ступеня захисту ($Z, \%$) від величин енергій E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE для водних розчинів H_2SO_4 з $\text{pH}=1$.

У розчині сульфатної кислоти з $\text{pH}=2$ коефіцієнт кореляції має низькі значення, що вказує на відсутність взаємозв'язку між значеннями ступеню захисту від величин енергії (рис. 5.6). Зокрема, значення R^2 для залежності Z від E_{LUMO} – 0,1254, для залежності Z від E_{HOMO} – 0,3245, для залежності Z від ΔE коефіцієнт становить 0,1114.

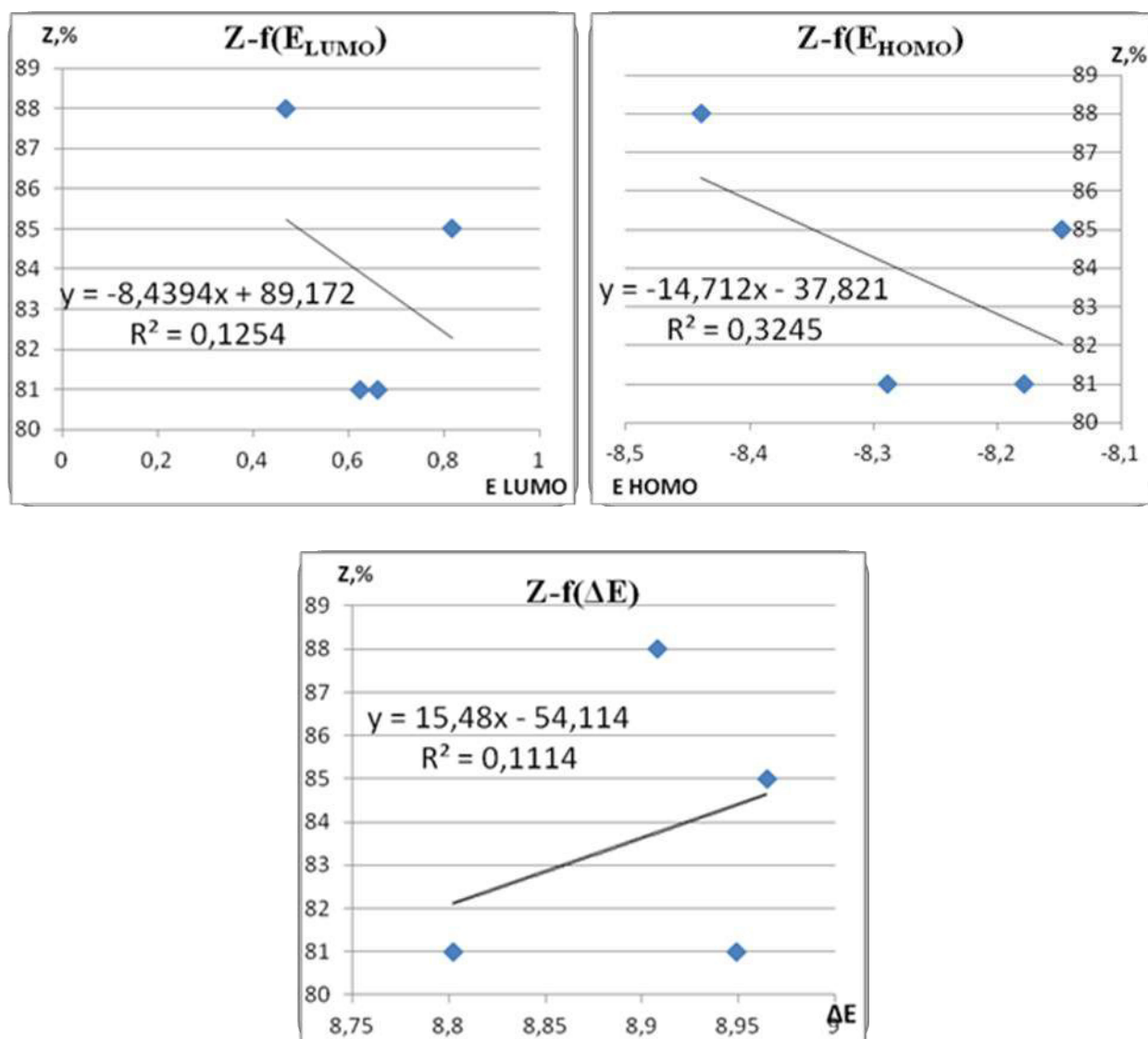


Рис.5.6. Графіки залежності ступеня захисту ($Z, \%$) від величин енергій E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE для водних розчинів H_2SO_4 з $\text{pH}=2$.

Таким чином, встановлено, що захисні властивості вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів корелюють лише з E_{HOMO} . Одержані значення коефіцієнту кореляції близькі до одиниці (0,9751; 0,9535; 0,9647), що свідчить

про сильну пряму залежність між значеннями ступеня захисту та величиною енергії найвищої зайнятої молекулярної орбіталі.

Значення коефіцієнта кореляції залежать від рН досліджуваного водного розчин (табл. 5.1). Так у ряду рН 0 > рН 1 > рН 0,3 > рН 0,7 > рН 2 показники кореляції зменшуються.

Таблиця 5.1

рН	0	0,3	0,7	1	2
Коефіцієнт кореляції при $Z-f(E_{НОМО})$	0,9751	0,9535	0,8681	0,9647	0,3245

Високе значення коефіцієнта кореляції визначено при рН=1, також при цьому значенні проявляється найбільший захисний ефект, і саме в такому середовищі відбувається найбільше протонування молекул вторинних амінів за атомом Нітрогену триазольного циклу. Найвище значення коефіцієнта кореляції при залежності $Z-f(E_{НОМО})$ є, коли рН=0. В такому середовищі молекули вторинних амінів без замісника та з пара-фторфенільним замісником протоновані за двома атомами Нітрогену N¹ та N⁴. А сполуки з R=Cl та R=I замісниками переважно протоновані за одним атомом Нітрогену.

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено особливості протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів в кислих середовищах та вплив протонування на їх інгібувальну дію. Встановлено:

1. Ступінь протонування вторинних амінів з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами залежить від рН середовища. При $\text{pH} < 4$ досліджувані сполуки існують в розчині в протонованому вигляді. Найбільший вплив відбувається в інтервалі рН від 0 до 2.

2. Для молекул досліджених вторинних амінів в ряду $\text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{I}$ знижується вплив замісника на протонування молекул в кислих водних розчинах.

3. Протонування відбувається по атому Нітрогену триазольного циклу на першій стадії, та по амідному Нітрогену на другій.

4. Протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів впливає на перерозподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах молекул та їх протикорозійну дію. Максимальний ступінь захисту забезпечується при протонуванні молекули за атомом Нітрогену триазольного циклу ($Z = 88,58\% - 96,09\%$).

5. Захисних ефект залежить від енергетичних характеристик молекул вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів. Захисні властивості N-гетарилметил-N-ариламінів корелюють лише з енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі - $E_{\text{НОМО}}$. Значення коефіцієнта кореляції залежать від рН; в ряду $\text{pH} 0 > \text{pH} 1 > \text{pH} 0,3 > \text{pH} 0,7 > \text{pH} 2$ показник кореляції зменшується.

6. Найвище значення коефіцієнта кореляції для залежності $Z-f(E_{\text{НОМО}})$ встановлено для $\text{pH}=0$. В такому середовищі молекули вторинних амінів без замісника та з *пара*-фторфенільним замісником протоновані за двома атомами Нітрогену, а сполуки з $\text{R}=\text{Cl}$ та $\text{R}=\text{I}$ переважно протоновані за одним атомом Нітрогену.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Коррозия и защита от коррозии / Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. / за ред. Семенова И. В. / Физматлит. Москва, 2002. 335 с.
2. Start World. Портал Статистичної Інформації [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://stat.world/en> (дата звернення: 04.11.2019).
3. Курмакова І. М. Наукові основи створення поліциклічних нітрогеновмісних поліфункціональних інгібіторів корозії сталі та механізм їх дії : Дис. на здобуття наук. ступеня доктора тех. наук: 05.17.14/ Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т". Київ, 2014. 410 с.
4. Бондар О. С., Приходько С. В., Курмакова І. М., Гуменюк О. Л. Інгібувальна дія азотовмісних гетероциклів під час корозії маловуглецевої сталі // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2011. №3. С. 90-93.
5. Бондар О. С. Похідні піримідину та їх інгібувальна дія на корозію маловуглецевої сталі // Технічні науки та технології. 2016. №1(3). С. 205-2010.
6. Курмакова І., Макей О., Новик А. 4,5-заміщені триазоліацетонітрили як інгібітори корозії сталі в кислих хлоридних середовищах // Проблеми корозії і протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. т. 2. С. 869–873.
7. Dieter Landolt Corrosion and Surface Chemistry of Metals/ EPFL Press. 2007. [Електронний ресурс] Режим доступу: http://dl.iranmavad.com/pdf94/CorrosionandSurfaceChemistryofMetals_iran-mavad.com.pdf (дата звернення: 02.11.2019).
8. Хімія. Комплексний довідник: 2- вид., доп. та перероб. / Укладачі Гога С. Т., Ісаєнко Ю. В. Харків, 2011. 392 с.
9. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов // Химия. Москва 1973. 263 с.

10. R. Baboian, NACE Corrosion Engineer's Reference Book / 3rd Edition, NACE International, Houston Texas, 2004. 448 p.
11. Корозія металів і методи захисту від корозії. Методичні вказівки до виконання лабораторної та самостійної роботи для студентів інженерних спеціальностей денної та заочної форм навчання. / Спольнік О. І., Міленіна К. М., Зайцева Л. Г., [та ін.]. Харків: ХНТУСГ, 2012. 24 с.
12. Все о коррозии: Справочник / Мамулова Н. С, Сухотин А. М., Флорианович Г. М., [и др.]. Санкт-Петербург: Химиздат, 2000. 517 с.
13. Нестеренко С.В. Конспект лекцій з курсу «Захист від корозії» / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. / За ред. С. В. Тимошук. Харків: ХНАМГ, 2012. 123 с.
14. Авдеєнко А. П., Поляков О. С., Холмова Ю. П. Корозія та захист металів / Навчально-методичний посібник / ДДМА. Краматорськ, 2008. 235 с.
15. Корозія металів в кислотах. yakUKRemont: [Електронний ресурс] Режим доступу: <http://yakukremont.ru/rizne/4173-korozija-metaliv-v-kislotah.html> (дата звернення: 14.12.2019)
16. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П. Основи теорії корозії та захисту металів / НТУ «ХПІ». Харків, 2005. 240 с.
17. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Металлургия. Москва, 1985. 88 с.
18. Захист металів від корозії за допомогою інгібіторів. HELPIKS.ORG: [Електронний ресурс] Режим доступу: <http://helpiks.org/5-95275.html> (дата звернення: 10.12.2019)
19. Литвин Б. Л., Вишневський Р. М, Романюк А. Л. Фенольні похідні бензотриазолу як нові інгібітори корозії металів в кислому середовищі // Фізика і хімія твердого тіла. 2006. Т. 7, № 4. С. 748-750
20. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов // Химия. Ленинград, 1986. 144 с.

21. Chin R. J., Nobe K., Electrochemical J. Electrochemical characteristics of iron in H₂SO₄ containing benzotriazole // Journal of The Electrochemical Society 1971. 118 p.
22. ASM Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13, ASM Metals, Park Ohio, 1987. 1415 p.
23. Кузнецов Ю. И, Казанский Л. П. Физико-химические основы защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов / за ред. Ю. И. Кузнецова // Успехи химии, 2008. Т. 77, № 3. С. 227–241.
24. Sastri V. S. Corrosion Inhibitors-Principles and Applications // John Wiley [and Sons]. New York, 1998. P. 34-39.
25. Sastri V. S., Perumareddi J. R. Corrosion // International Journal of Science and Research (IJSR), 1997. P. 617-622.
26. Loto R. T., Loto C. A., Popoola A. P. I. Corrosion inhibition of thiourea and thiadiazole derivatives // J. Mater. Environ. Sci. 3 (5). 2012, 885-894p. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.jmaterenvironsci.com> (дата звернення: 20.11.2019).
27. Trabanelli G., Mansfeld F. Corrosion Inhibitors, Corrosion Mechanisms // Marcel Dekker. New York, 1986. 119 p.
28. Rozenfeld IL. Corrosion Inhibitor // McGraw–Hill Companies. New York, 1981. P. 97–138.
29. Thomas J. G. N. 5th Eur. Symp. On Corrosion Inhibitors // Ann. Univ. Ferrara. Italy. 1981. 453 p.
30. Elayyachy M., El Idrissi A., Hammouti B. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl // Corrosion. Sci.48. 2006. P. 2470-2479.
31. Ali S.A., Al-Muallem H. A., Rahman S. U., Saeed M. T. Hydrophobic-Tailed Bicycloisoxazolidines: A Comparative Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric and Sulfuric Acid Media. // Corrosion Science. Sci. 50. 2008. P. 3070-3077.
32. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media / Cruz J.,

Martines R., Genesca J., Garcia-Ochoa E. // *J. Electroanal. Chem.* 566 (1). 2004. P. 111-121.

33. A Study of Organic Substances as Inhibitors for Chloride-Induced Corrosion in Concrete / Ormellese M., Lazzari L., Goidanich S., Fumagalli G., Brenna A. // *Corrosion Science, Sci.*51(12). 2009. P. 2959-2968.

34. Desai M. N., Thanki G. H., Gandhi M. H. *Anti-Corrosion Methods and Materials* // *Corrosion Science, Sci.*15(7). 1968. P. 12-16.

35. Chauhan L. R., Gunasekaran G. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Plant Extract in Dilute HCl Medium // *Corrosion Science, Sci.* 49. 2007. P. 1143-1161.

36. The influence of some thiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid./ Quraishi M. A., Khan M. A. W., Ajmal M., Muralidharan S, Iyer S. V. // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 43. 1996. 5 p.

37. Karthikeyan Dr. S., Kumar R., Jeeva P. A. Quantum mechanical and hydrogen permeation studies on the corrosion of stainless steel in acid medium using a novel inhibitor // *Der Pharmacia Lettre* 7(2). 2015. P. 22-26.

38. Agrawal R., Namboodhiri T. K. G. The Inhibition of Sulphuric Acid Corrosion of 410 Stainless Steel by Thioureas // *Corrosion Science, Sci.* 30. Pergamon Press plc. UK. 1989. P. 37-52.

39. Ali S. A., Saeed M. T., Rahman S. V. The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium // *Corrosion Science, Sci.* 45(3). 2003. P. 253-266.

40. Singh A. K., Quraishi M. A. The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid // *Corrosion Science.* 52(4). 2010. P. 1373-1380.

41. Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // *Успехи химии,* 77:3. Москва, 2008. С. 227–241.

42. Preparation and Electrochemical Corrosion Behavior of Bulk Nanocrystal line Ingot Iron in HCl Acid Solution / Shen C. B., Wang S. G., Yang

H. Y., Long K., Wang F. H. // The Journal of Physical Chemistry 109 (7). 2005. P. 2499-2503.

43. Proceeding of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors (6SEIC) / Trabanelli G., Meszaros L., Lengyel B., Garai T., Frignani A.// Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V (8). 1985. 473 p.

44. The anodic dissolution of iron and the behaviour of some corrosion inhibitors investigated by the potentiodynamic method / Cavallaro L., Felloni L., Trabanelli G., Pulidori F. Electrochimica. Acta, V.9, № 3. 1964. P. 485-494.

45. Makrides A. C., Hackerman N. Effect of thiourea compounds on dissolution rate of iron and mild steel-adsorption and inhibition, steady state and potential // Industrial & Engineering Chemistry 47. 1955. 1773 p.

46. Ammar I. A., Darwish S. Effect of halogens on passivity of nickel I. Chloride ions // Corrosion Science, Sci.7. 1967. 579 p.

47. Jofa Z. A., Tomashov G. N. Investigation of the Inhibition Efficiency of Thiourea Derivatives as Corrosion Inhibitors. // The Journal of Physical Chemistry 34. 1960. 492p.

48. Mahgoub F. M. Effect of protonation on the inhibition efficiency of thiourea and its derivatives as corrosion inhibitors // Anti-Corrosion Methods and Materials 55(6). 2008. P. 324-328.

49. Moretti G., Guidi F., Grion G. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0,5 M deaerated sulphuric acid // Corrosion Science,46(2). 2004. P. 387-403.

50. Синтез противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина / А. М. Демченко, К. Г. Назаренко, А. П. Макей [и др.] // Журнал прикладной химии, 77(5). 2004. С. 794-797.

51. Хіноїдні похідні бензотриазолу як нові інгібітори корозії металів у кислих середовищах / Р. М. Вишневський, Б. Л. Литвин, А. Л. Романюк, О. В. Шийчук // Нафтова і газова промисловість, 2. 2006. С.48-50.

52. Інгібітор кислотної корозії чорних металів: пат. 38370А Україна: МКІ С23F11/173 / В. Б. Образцов, В. С. Бурикiна, Г. В. Балiоз, В. А. Мiнiн. 2001; опубл. оф. Бюл., 4. 4с.
53. Інгібітор корозії чорних металів в кислому середовищі: пат. 41107А Україна: МКІ С23F11/04,С23F11/14 / Б. В. Шелегов, О. В. Зуєв, Н.А. Гафаров, Н. С. Башатов. 2001; опубл. оф. Бюл. 7. 8 с.
54. Применение ингибиторов для защиты стального оборудования газоконденсатных скважин от коррозии: А.С. 1031250А СССР: МКП С23F11/08 / В.Ф. Негреев и др. №3379127/22-02; Опубл. 06.01.82. 10 с.
55. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid / Y. K. Agrawal, J. D. Talati, M. D. Shah, M. N. Desai, N. K. Shah // Corrosion Science, 46(3). 2004. P. 633-651.
56. Migahed M. A., Aly R. O., Al-Sabagh A. M. Impact of gamma-ray-pre-irradiation on the efficiency of corrosion inhibition of some novel polymeric surfactants // Corrosion Science, 46(10). 2004. P. 2503-2516.
57. Verfahren zur Kristallisation von 6,6',6''-Melamintrisalkansäuren: Заявка 10208591 Німеччина, МПКС07D251/70 / А. G. Degussa, P. Werle, M. Trageser, Hans-Peter Krimmer Німеччина.-№10208591.9; заявл. 27.02.2007; опубл. 27.02.2002.
58. Алиева Л. И. Изучение ингибирующих свойств комплексов на основе алкиламиноспиртов и нафтеновых кислот // Защита металлов, 35(5), 1999. С. 547-551.
59. Ингибитор кислотной коррозии стали: пат. 489818 СССР; МКП С23F11/10 / И. П. Анощенко, Г. И. Лукьянова, В. М. Матекина.- №1979907 / 23-26; заявл. 24.12.73; опубл. 30.10.75. Бюл. №40.
60. Р. М. Вишневецький, Б. Л. Литвин, А. С. Федорів Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів // Фізика і хімія твердого тіла. Т.10, № 2. 2009. С. 332-346

61. Коррозия : справочник / Чендлер К. А., Хадсон Дж. К., Степнерс Дж. Р. [и др.] ; под ред. Л. Л. Шрайера ; сокр. пер с англ. В. С. Синявского. Москва : Металлургия, 1981. 630 с.
62. Fouda A. S. Dimethyl Pyrimidine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions / A. S. Fouda, Y. M. Abdallah, D. Nabil // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 3, Issue 5. 2014. P. 12965-12982.
63. Parameswari K. Study on the Inhibition of Mild Steel Corrosion by Benzoisoxazole and Benzopyrazole Derivatives in H_2SO_4 Medium / K. Parameswari, S. Rekha, S. Chitra, E. Kayalvizhy // Portugaliae Electrochimica Acta. Vol. 28 (3). 2010. P. 189-201.
64. Adsorption and Inhibitive Properties of Triazolopyrimidine Derivatives in Acid Corrosion of Mild Steel / K. Parameswari, S. Chitra, S. Kavitha [et al.] // E-Journal of Chemistry. Vol. 8 (3). P. 2011. 1250–1257.
65. Comparative Study of Pyridine and Pyrimidine Derivatives as Corrosion Inhibitors of C38 Steel in Molar HCl / A. Ghazoui, R. Saddik, N. Benchat [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. Vol. 7. 2012. P. 7080-7097.
66. Демченко А. М., Назаренко К. Г., Макей А. П., Приходько С. В., Курмакова И. Н., Третьяк А. П. Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина. // Журнал прикладной химии. Т.77, Вып.5. 2004. С. 794-797
67. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах : учебное пособие / Кобзев Г. И. Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. 150 с.
68. Туровська О. М., Туровський М. А. Практикум з квантової хімії : навчально-методичний посібник / Туровська О.М. Донецьк : ДонНУ, 2007. 81 с.
69. Gece G. The use of semiempirical calculations in corrosion inhibitor studies. Korozyon. Vol. 15, № 1-2. 2007. P. 12-21.

70. Общетехнический справочник / Скороходов Е. А., Законников В. П., Пакнис А. Б. [и др.]; под ред. Е. А. Скороходова. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : Машиностроение. 1989. 511 с.

71. Helmenstine Anne Marie, ThoughtCo Ph.D.. Protonation Definition and Example / Updated July 03, 2019. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.thoughtco.com/definition-of-protonation> (дата звернення: 27.02.2020).

72. Вікіпедія. Енергія атомізації. [Електронний ресурс] Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> (дата звернення: 27.03.2020).

73. Туровський М. А., Туровська О. М. / Практичний курс комп'ютерної структурної хімії: навчальний посібник / Донецьк: ДонНУ, 2004. 131 с.

ДАТА ЗВІТУ: 2020-06-03 09:26:00

ЗАГОЛОВОК:

Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx

АВТОР:

Туз Вікторія Миколаївна

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

Курмакова Ірина Миколаївна

ПІДРОЗДІЛ:

National University "Chernihiv Collegium"

ДАТА ЗАВАНТАЖЕННЯ ФАЙЛУ:

2020-06-03 08:59:01

ПРОПУЩЕНІ ВЕБ-СТОРІНКИ:

Рівень запозичень

Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



Тривога

У цьому розділі Ви можете знайти інформацію щодо модифікації тексту, яка може бути спрямована на зміну результатів аналізу. Невидимі для особи, яка оцінює вміст документа у роздривці чи файл, вони впливають на фрази, порівнювані під час аналізу тексту (викликаючи передбачувані помилки), щоб приховати запозичення, а також підробити значення у звіті про подібність. Слід оцінити, чи є модифікації навмисними чи ні.

Заміна букв кількість символів з іншою алфавітні може означати спробу обману, уважно перевірте!	36	показати в тексті
Інтервали кількість збільшень відстаней між літерами - будь ласка, перевірте, чи вони лігують пробіл, викликаючи приєднання слів до звіту	0	показати в тексті
Мікропробіли кількість пробілів із нульовою довжиною - будь ласка, перевірте, чи вони розміщені всередині слів та спричинили поділ слів у тексті	0	показати в тексті
Білі знаки кількість символів з білим кольором шрифту - будь ласка, перевірте, чи використовуються вони замість пробілів, викликаючи приєднання слів (у звіті колір літер змінено на чорний, щоб показати їх)	3	показати в тексті

Активні списки запозичень

Профундуйте список та аналізуйте, особливо, фрагменти, які перевищують КП 2 (позначено жирним шрифтом). Скористайтеся посиланням "Позначити фрагмент" та перегляньте, чи є вони короткими фразами, розкиданими в документі (випадкової схожості), численними короткими фразами поруч з іншими (мозаїчний плагіат) або великими фрагментами без зазначення джерела (прямий плагіат).

10 найдовших фраз (3,10 %)

Десять найдовших фрагментів знайдених у всіх доступних ресурсах.

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)	АВТОР	КИЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ	
1	https://subject.com.ua/chemistry/zno/98.html		54	0,44 %
2	https://helpiks.org/5-95275.html		47	0,39 %
3	https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lecture/c63732c3b19b7070c82625f128c7980996d6c700/latest/40368/index.html		45	0,37 %
4	https://subject.com.ua/chemistry/zno/98.html		44	0,36 %
5	https://tst.stu.cn.ua/index.pl?task=arcl&l=ru&j=3&id=30		42	0,35 %
6	http://internal.khntusg.com.ua/fulltext/PAZK/UCHEBNIK/1/808.pdf		36	0,30 %
7	https://tst.stu.cn.ua/index.pl?task=arcl&l=ru&j=3&id=30		32	0,26 %
8	https://subject.com.ua/chemistry/zno/98.html		26	0,21 %
9	https://helpiks.org/5-95275.html		26	0,21 %
10	https://helpiks.org/5-95275.html		25	0,21 %

з бази даних RefBooks (0,00 %)

Всі фрагменти знаходяться в базі даних RefBooks, яка містить більше 3 мільйонів текстів від редакторів і авторів.

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	ЗАГОЛОВОК	АВТОР	КИЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (КИЛЬКІСТЬ ФРАГМЕНТІВ)
НЕМАЄ ПОДІБНОСТЕЙ			

з домашньої бази даних (0,60 %)

Всі фрагменти знайдені у внутрішній базі даних вашої установи.

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	ЗАГОЛОВОК	АВТОР	ДАТА ІНДЕКСАЦІЇ	ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)	
1	Ацильовані 5,6,7,8-тетрагідро[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-3-ілацетонітрили та їх ймовірна біологічна активність.docx National University "Chemihiv Collegium" (National University "Chemihiv Collegium")	Ткаченко Інна Олександрівна	2020-06-02	73 (6)	0,60 %

з програми обміну базами даних (0,63 %)

Всі фрагменти знайдені в базі даних інших установ.

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	ЗАГОЛОВОК НАЗВА БАЗИ ДАНИХ	АВТОР	ДАТА ІНДЕКСАЦІЇ	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (КІЛЬКІСТЬ ФРАГМЕНТІВ)
1	CNUT/Бондар_О_С_Похідні піримідину та їх інгібувальна дія на корозію маловуглецевої сталі __О_С_Бонд.pdf Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deallery)	CNUT	2017-08-28	30 (2)
2	CNUT/Воробйова_В_І_Теоретичні дослідження адсорбційної здатності органічних стотук екстракту відходів_оdf Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deallery)	CNUT	2017-08-28	25 (2)
3	Цілочислові задачі лінійного програмування в управлінні підприємством Nizhny Mkola Gogol State University (Національно-науковий інститут точних наук і економіки)	Вікторія Андруша	2018-12-17	21 (1)

з Інтернету (7,48 %)

Всі фрагменти, які були знайдені у відкритому доступі глобальних інтернет-ресурсів.

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	ДЖЕРЕЛО URL	ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)	
1	https://helpiks.org/5-95275.html	176 (7)	1,45 %
2	https://subject.com.ua/chemistry/znc/96.html	163 (7)	1,34 %
3	https://rada.kpi.ua/files/aref_3.doc	122 (9)	1,00 %
4	https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40368/index.html	111 (6)	0,91 %
5	https://tst.stu.cn.ua/index.pl?task=ard&l=ru&j=3&d=30	93 (3)	0,77 %
6	http://page.if.ua/uploads/pccss/vol10/1002-15.pdf	67 (3)	0,55 %
7	http://internal.khntusg.com.ua/fulltext/PAZK/UCHEBNIKI/808.pdf	59 (2)	0,49 %
8	https://nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2015/05/Дисертація-Єрьомна-Г_О_.pdf	31 (3)	0,26 %
9	https://ift.org.ua/webfm_send/349	30 (3)	0,25 %
10	http://journals.stu.cn.ua/technical_sciences_and_technology/article/view/77416	29 (4)	0,24 %
11	http://lib.pnu.edu.ua/files/Visniki/%D0%2D%D0%B0%D1%83%D0%BA%D0%BF%D0%B2%D0%B8%D0%B9%20%D0%B5%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%20%D0%A4%D1%96%D0%B7%D0%B8%D0%BA%D0%B0%20%D1%96%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F%20%D1%82%D0%B2%D0%B5%D1%80%D0%B4%D0%BE%D0%B3%D0%BE%20%D1%82%D1%96%D0%BB%D0%B0%202009%20%E2%84%96%20%D0%A2.10.pdf	18 (1)	0,15 %
12	http://ophcj.nuph.edu.ua/article/view/ophcj.17.916	10 (1)	0,08 %