

А.С. ШЕПЕЛЕНКО, мл. науч. сотр., НТУ«ХПИ»,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ«ХПИ»,
В.Г. ШТАМБУРГ, докт. хим. наук, проф.,
ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ«ХПИ»,
Б.В. УСПЕНСКИЙ, ст. препод., НТУ«ХПИ»,
В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ«ХПИ»,
К.А. БУДЁННАЯ, студент, НТУ«ХПИ»,
С.А. ЛЕЩЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ«ХПИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДАНДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Запропоновано використання подандів як інгібіторів корозії комплексоутворюючого типу. Квантово-хімічними розрахунками показано вплив довжини полієфірного ланцюга та природи бічних замісників на донорні властивості дентатних центрів.

Предложено использование подандов в качестве ингибиторов коррозии комплексобразующего типа. Квантово-химическими расчетами показано влияние длинны полиэфирной цепи и природы боковых заместителей на донорные свойства дентатных центров.

Podands as corrosion inhibitors of the complexing type are proposed. Quantum-chemical calculations show the influence of the long polyester chains and the lateral substituents nature on the dentaty centers donor properties.

Проблема защиты конструкционных металлов от коррозионного разрушения особенно остро стоит в современных экономических условиях. Ее решение позволит продлить ресурс оборудования, что является залогом сбережения средств предприятий.

Для противокоррозионной защиты металлических поверхностей, контактирующих с жидкостями, основным методом, как правило, является ингибирование рабочей среды. Однако, используемые ингибиторные композиции, либо не решают одновременно проблемы защиты теплообменной аппаратуры от разрушения (в том числе и кавитационного) и предупреждения солеотложения на омываемых поверхностях, либо же не отвечают требованиям экологической безопасности и имеют ряд других недостатков.

Большое разнообразие классов соединений, проявляющих защитные

свойства по отношению к конструкционным металлам и сплавам, а так же связанное с этим появление в литературных источниках широкого спектра предлагаемых механизмов [1], поясняющих возникновение у веществ защитных свойств, являются причиной сложности подбора реагентов, способных замедлять коррозионные процессы. В настоящее время с использованием современных физико-химических подходов практически не представляется возможным прогнозировать противокоррозионные свойства соединения, зная его структуру [2]. В описании взаимосвязи строения молекулы с ее защитной способностью определенные успехи достигнуты при использовании квантово-химического подхода [1], и данный путь представляется нам наиболее перспективным для решения задач поиска новых высокоэффективных, и вместе с тем экологичных ингибиторов коррозии.

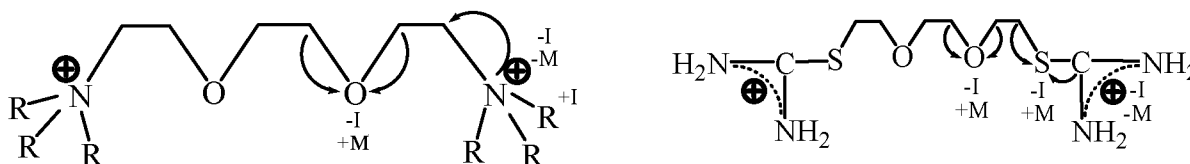
Широкое применение в качестве ингибиторов коррозии находят комплексоны и комплексонаты металлов. Их популярность объясняется еще и тем, что они способны удерживать соли жесткости, предупреждая их выпадение на стенки оборудования, улучшая таким образом теплообмен и предотвращая закупоривание узких мест систем, в которых они используются.

Привлекательным видится использование в качестве ингибиторов комплексообразующего типа краун-эфиров, поскольку широко известна их способность прочно связывать ионы металлов. При этом устойчивость образующегося комплекса зависит от соотношения диаметра полости краун-соединения и размера катиона. На комплексообразующую способность также влияют величина заряда и жесткость катиона, как и природа донорных гетероатомов, присутствующих в краун-эфирах, что в свою очередь определяется их жесткостью и основностью [3]. Влияние указанных факторов является причиной высокой селективности краун-соединений при образовании связей с металлами. Поскольку металлическая поверхность является энергетически неоднородной, а активные участки разнятся размерами, способность краун-эфиров образовывать устойчивые связи лишь с определенными участками поверхности является препятствием к использованию данного класса соединений в качестве ингибиторов. Поэтому весьма перспективной представляется сформулированная нами гипотеза о том, что стерические препятствия при комплексообразовании удастся избежать при использовании в качестве лиганда подандов – открытоцепочных аналогов краун-эфиров. Их молекулы, обладая гибким скелетом, под влиянием образуемых с металлом связей как бы «накручиваются» на активный участок поверхности, образуя поверхностный комплекс и

защищая, таким образом, поверхность от воздействия агрессивной среды.

Для группы однотипных реакций восприимчивость реакционного центра к действию реагентов (в данном случае - ионов металлов) обусловлена в значительной степени устойчивостью образованного субстратом и реагентом переходного состояния, то есть энергии активации реакции. Квантово-химическая теория реакционной способности органических веществ предусматривает подход к корреляции энергий активации - так называемое приближение изолированной молекулы, в основе которого лежит постулат о том, что энергия активации тесно связана с величиной электронной плотности на реакционном центре [4]. То есть, заряд дентатных центров подандов должен коррелировать с их донорными свойствами и его варьированием можно добиться высоких результатов в ингибировании такими соединениями коррозии различных по природе металлов.

Усиления донорных свойств гетероатомов подандов можно добиться увеличением отрицательного заряда дентатных центров, одним из путей достижения этой цели может быть направленное введение в молекулу высокополяризованных боковых радикалов, таких как, например, триалкиламмоний либо тиуроний (рисунок):



1,8-ди(триалкиламмоний)-3,6-диоксооктан

1,8-ди-S-тиуроний-3,6-диоксооктан

R – алкил; $\pm I$, M – положительный либо отрицательный индуктивный и мезомерный эффекты соответственно

Рисунок – Полярные эффекты заместителей в молекулах подандов

Под влиянием индуктивного и мезомерного эффектов, создаваемыми атомами азота с высоким положительным зарядом, отрицательный заряд перераспределяется на атомы кислорода, усиливая их основные свойства. Это дает возможность предположить образование такими подандами прочных комплексов с металлами, что, в итоге, и будет определять их высокие ингибирующие свойства.

Кроме того, введение в молекулу полиэфира заряженных радикалов повышает вероятность образования адсорбционных связей с отрицательно заряженными участками корродирующей поверхности, увеличивая степень ее заполнения подандами или их металлическими комплексами.

Для оценки влияния природы бокового заместителя и длины полиэфирной цепи подандов на заряд их дентатных центров с помощью программы «NupercShep» (версия 8.07, метод РМЗ) были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры молекул подандов с незаряженными метильными заместителями и положительно заряженными триалкиламмониевыми радикалами на концах цепи, из которых определяли заряды на гетероатомах указанных соединений (таблица).

Таблица

Значения зарядов на дентатных центрах подандов

Гетероатом	с триалкиламмониевыми боковыми заместителями				с триметильными боковыми заместителями			
	Длина полиэфирной цепи (количество атомов кислорода)							
	1	2	3	4	1	2	3	4
O1	-0,276	-	-	-	-0,262	-	-	-
O2	-0,257	-0,257	-	-	-0,260	-0,260	-	-
O3	-0,263	-0,256	-0,263	-	-0,252	-0,249	-0,252	-
O4	-0,260	-0,242	-0,242	-0,260	-0,249	-0,242	-0,242	-0,249

Анализ результатов квантово-химических исследований показывает, что замещение незаряженных боковых радикалов подандов высокополяризованными фрагментами приводит к значительному увеличению отрицательного заряда дентатных центров, а, следовательно, к усилению их реакционной способности при образовании комплексов с металлами. При этом величина отрицательного заряда гетероатомов уменьшается от атомов азота к центру молекулы, что связано с плохой проводимостью электронов этиленовыми мостиками. Таким образом, донорные свойства «коротких» подандов выявлены ярче, чем у соединений с более длинной полиэфирной цепочкой.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности проведения практических исследований подандов как ингибиторов коррозии конструкционных металлов.

Список литературы: 1. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования металлов в водных растворах / Ю.И. Кузнецов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 79 – 93. 2. Ткаленко Д.А. Комплексоутворюючі реагенти аналітичної хімії як інгібітори корозії / [Д.А. Ткаленко, А.О. Омельчук, Ю.П. Вишневецька та ін.] // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 52 – 56. 3. Хираока М. Краун-соединения / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с. 4. Жданов Ю.А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1966. – 470 с.