

Литература

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал, 1997. — № 2. — С. 56–63.
2. Vidali R., Remoundaki E., Tsezos M. An experimental and modeling study of humic acid concentration effect on H^+ binding: Application of the NICA–Donnan model // Journal of Colloid and Interface Science, 2009. — V. 339. — P. 330–335.
3. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. — М.: Недра, 1983. — 304 с.
4. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. О молекулярных весах гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1972. — № 2. — С. 10–17.
5. Скут Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 453 с.
6. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наукова думка, 1980. — 168 с.
7. Орлов Д.С. Органическое вещество почв России // Почвоведение, 1998. — № 9. — С. 1049–1057.
8. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. ...Дис. докт. хим. наук. — М.: МГУ, 2000.
9. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // Org. Geochem., 1991. — V. 17. — P. 635–648.
10. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. — М.: МГУ, 1974. — 177 с.
11. Орлов Д.С., Чуков С.Н. Гуминовые кислоты: функции и особенности строения // Сб. тезисов IV съезда Докучаевского общества почвоведов. Новосибирск, 2004. — Т. 1. — С. 323.
12. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y.: Wiley Interscience, 1982. — P. 221–237.
13. Вехов В.А., Кузнецова Л.М. Кажущиеся константы диссоциации активных групп гуминовых кислот Александровского бурого угля // Химия твердого топлива, 1968. — № 2. — С. 121–124.
14. Pranzas P.K., Willumeit R., Gehrke R., Thieme J., Knöchel A. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy // Anal. Bioanal. Chem., 2003. — V. 376. — P. 618–625.
15. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. О конформационной изменчивости гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1987. — № 3. — С. 34–37.
16. Ghosh K., Schnitzer M. Macromolecular Structures of Humic Substances // Soil Sci., 1980. — V. 129. — P. 266–276.

© Ковтун АИ., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

УДК 547.879:547.022:620.197.3

Дорошенко Т.Ф., Лящук С.Н. (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗАСУЛЬТОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Синтезирован ряд N-алкилзамещенных азасультонов (5-метил-4-фенил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид (I), 4-(4-хлор-фенил)-5-метил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(II), 4-фенил-5-пропил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]-оксатиазепин-2,2-диоксид(III), 5-бутил-4-фенил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(IV), 5-бутил-4-(4-хлорфенил)-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксид(V)) и изучены их ингибиторные свойства. Максимальным противокоррозионным эффектом (Z = 92,6%) обладает азасультон(V). Обнаруженные закономерности зависимости "защитный эффект – структура" объяснены одновременным действием двух факторов: стерическим адсорбционно-блокировочным

эффектом алкильного заместителя и наличием электронноакцепторного заместителя в ароматическом кольце.

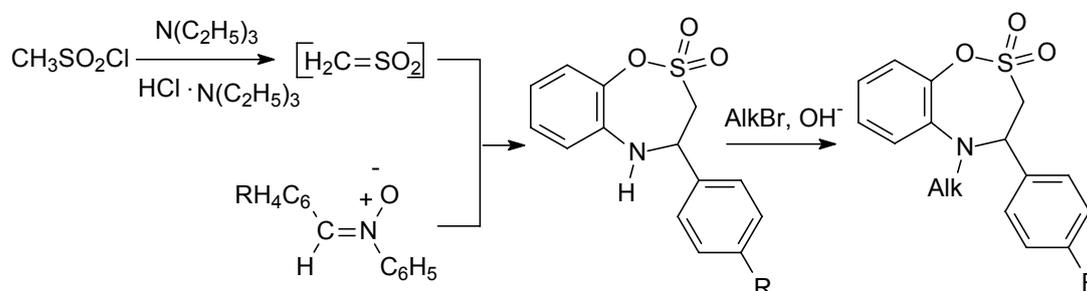
Ключевые слова: азасультоны, кислотная коррозия, ингибиторы, квантово-химический расчет.

Введение

В настоящее время взаимосвязь между строением ингибиторов и их защитной эффективностью является предметом многочисленных исследований [1,2]. Для научно обоснованной разработки новых ингибиторных композиций с целенаправленным спектром их практического применения особенно важен синтез ингибиторов, обладающих рядом полезных сопутствующих свойств (например, пластифицирующих [3], биоцидных и др.). В свете современных теоретических представлений и литературных примеров [4], можно предположить, что азотсодержащие сульфоновые эфиры будут обладать такими же свойствами, как и сложные эфиры сульфоновых кислот (стойкостью к кислотному воздействию среды, пластифицирующими), а также высоким противокоррозионным эффектом. Одними из удобных объектов для проверки этого предположения являются азасультоны — азотсодержащие гетероциклические сульфоновые эфиры.

Цель данной работы — исследовать противокоррозионные свойства некоторых N-алкилзамещенных азасультонов в коррозионно-агрессивной сернокислой среде.

Азасультоны синтезировали реакцией метансульфохлаорида с диарилнитронами в присутствии триэтиламина с промежуточным образованием реакционноспособного сульфена. Полученные полупродукты легко алкилировались по атому азота:



где R = H, Cl; Alk = CH₃, C₃H₇, C₄H₉.

Синтезированы, идентифицированы (данные ИК и ¹H ЯМР спектров) и изучены противокоррозионные свойства отдельных представителей N-алкилзамещенных азасультонов.

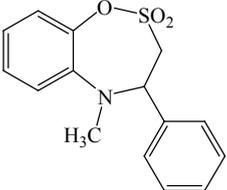
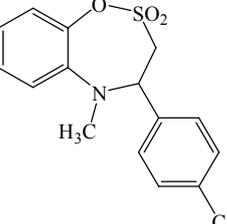
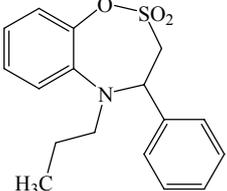
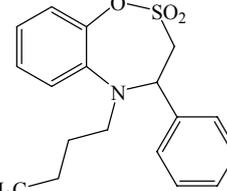
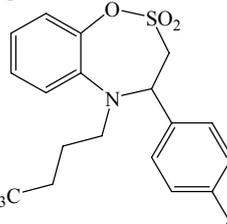
Результаты и обсуждение

Противокоррозионную активность азасультонов в агрессивно-коррозионной среде можно описать в рамках известной адсорбционно-блокировочной модели [5]. Ингибирование кислотной коррозии функционально-замещенными азасультонами связывают с их адсорбцией на поверхности металла за счет нескольких реакционно-адсорбционных центров: неподеленных электронных пар атомов азота и серы, π-электронов ароматических колец и блокировочным (стерическим) эффектом заместителей.

Анализ полученных результатов (табл. 1) показал, что все изученные азасультоны ингибируют коррозию стали в сернокислой среде и проявляют

достаточно высокое защитное действие. При этом степень защитной эффективности, обратно пропорциональная глубине проникновения коррозии, заметно изменяется в ряду соединений (V) > (I) > (IV) > (III) > (II) (рис. 1).

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний и расчетов ван-дер-ваальсовых объемов исследованных азасультонов

Название и формула соединения	K, г/(м ² ·час)	V, Å ³	Z, %
5-Метил-4-фенил-4,5-дигидро-3Н-бензо[f][1,2,5]окса- тиазепин-2,2-диоксид (I) 	6,84	250,3	83,09
4-(4-Хлорфенил)-5-метил-4,5-дигидро-3Н- бензо[f][1,2,5]окса-тиазепин-2,2-диоксид (II) 	35,84	264,2	11,38
4-Фенил-5-пропил-4,5-дигидро-3Н-бензо[f][1,2,5]- окса-тиазепин-2,2-диоксид (III) 	17,64	284,3	56,38
5-Бутил-4-фенил-4,5-дигидро-3Н-бензо[f][1,2,5]окса- тиазепин-2,2-диоксид (IV) 	8,48	301,2	79,03
5-Бутил-4-(4-хлорфенил)-4,5-дигидро-3Н- бензо[f][1,2,5]окса-тиазепин-2,2-диоксид (V) 	2,98	315,1	92,63

Очевидно, что отличия в противокоррозионной активности производных азасультонов связаны со строением этих молекул и особенностями механизма их ингибирующего действия.

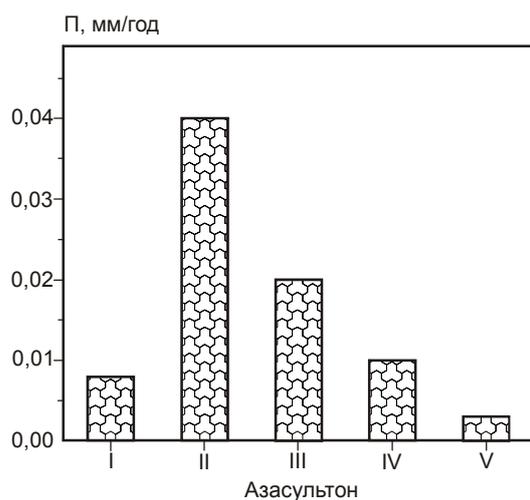


Рис. 1. Влияние природы N-алкилзамещенных азасульфонов на глубину проникновения коррозии

роль принадлежит π -электронам скелета молекулы и структуре заместителя.

Сравнивая соединения с максимальной и минимальной защитной эффективностью (азасульфтоны (V) и (II)), следует отметить важную роль стерического фактора — замена в молекуле метильного заместителя на бутильный приводит почти к восьмикратному увеличению противокоррозионной активности. В тоже время введение атома хлора в молекулу значительно уменьшает защитную эффективность, что особенно наглядно видно при сравнении величин (Z) для соединений (I) и (II).

Наибольшим противокоррозионным эффектом ($Z = 92,6\%$) обладает азасульфтон(V). Это можно объяснить одновременным действием двух факторов: стерическим адсорбционно-блокировочным эффектом N-бутильного заместителя и наличием электроноакцепторного заместителя в ароматическом кольце.

Таким образом, азасульфтоны различного строения проявляют антикоррозионные свойства в достаточно широком спектре. Это может быть использовано при направленном синтезе ингибиторов с заранее заданным комплексом свойств путем варирования заместителей в молекуле.

Экспериментальная часть

Растворители марки “хч” и “чда” использовали в работе без дополнительной очистки, а марки “ч” — очищали по известным методикам [6]. Алкансульфохлориды и нитроны синтезировали по [7], (выход 50–90%).

Синтезированные соединения были идентифицированы по данным элементного анализа [8], ИК-спектрам (спектрометр "Perkin Elmer-180") и спектрам ^1H ЯМР ("Gemini-200" фирмы Varian (США)).

Установлено, что атомы азота и серы, как потенциальные адсорбционные центры, не вносят весомый вклад в процесс ингибирования. Согласно квантово-химическим расчетам геометрических параметров наиболее энергетически выгодных конформаций N-алкилзамещенных азасульфонов и расчету ван-дер-ваальсовых объемов молекул этих соединений атом азота является стерически недоступным (экранированным окружающими заместителями), а атом серы — малодоступным реакционным центром (рис. 2). Поэтому доминирующая

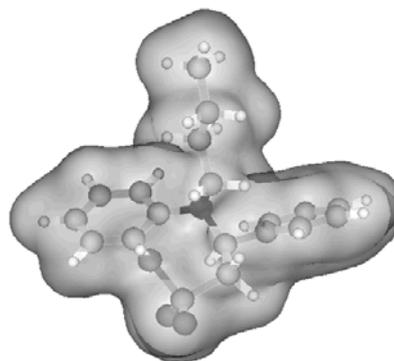


Рис. 2. Структура и ван-дер-ваальсовая поверхность 5-бутил-4-фенил-4,5-дигидро-3H-бензо[f][1,2,5]оксатиазепин-2,2-диоксида (IV)

Синтез 4-арил-4,5-дигидро-3H-1,2,5-бензоксатиазепин-2,2-диоксидов проводили по следующей общей методике: к раствору 0,01 моля диарилнитрона и 0,01 моля триэтиламина в 200 мл бензола, помещенного в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, по каплям в течение 30 минут при интенсивном перемешивании и температуре 10°C прибавляли раствор 0,01 моля алкансульфохлаорида в 50 мл бензола. Происходила экзотермическая реакция, раствор окрашивался в темный цвет и выпадал осадок гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 6 часов, фильтровали, фильтрат упаривали при пониженном давлении. Получали темноокрашенные маслянистые остатки, которые закристаллизовывались при прибавлении охлажденного этанола, затем очищали двукратной перекристаллизацией из этанола или изопропанола. В результате получали бесцветные игольчатые кристаллы целевых продуктов.

Скорость коррозии (K) и защитную эффективность (Z) исследуемых азасультонов определяли гравиметрическим методом [9] с использованием установки, изображенной на рис. 3.

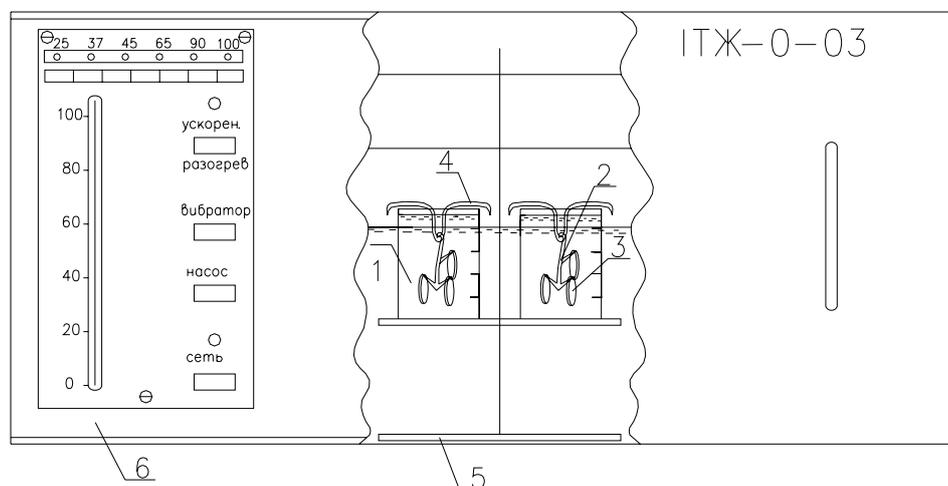


Рис. 3 Лабораторная установка для коррозионных гравиметрических испытаний: 1 — химический стакан с раствором серной кислоты; 2 — стеклянные крючки; 3 — стальные образцы; 4 — стеклянные подвески; 5 — подставка для химических стаканов; 6 — термостат

Для проведения коррозионных испытаний на стальных образцах размером 25x15x2 мм (элементный состав, в массовых %: С 0,20; Si 0,20; Mn 0,45; S 0,04; O 0,04; Cr 0,20; Ni 0,25, незначительные следы других элементов) создавали модельную коррозионно-агрессивную среду: 0,1 М раствор серной кислоты, температура среды 55°C, продолжительность эксперимента в вибрационном режиме термостата 2,5 часа, концентрация азасультона 0,01 моль/л.

Стальные образцы (контактирующая площадь которых с коррозионной средой (S)) подвешивались на стеклянные крючки и стеклянные подвески, затем помещались в химический стакан с коррозионной средой и ингибитором. После проведения опыта исследуемые образцы промывались дистиллированной водой, удалялись продукты коррозии ластиком, снова промывались дистиллированной водой и высушились фильтровальной бумагой.

Расчет скорости коррозии (K) образцов проводили по формуле:

$$K = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}$$

где K — скорость коррозии, г/(м²·ч); S — площадь поверхности образца, м²; τ — время испытания, ч; m_0 и m — масса образцов до и после эксперимента соответственно, г.

Глубинный показатель проникновения коррозии (Π) определяли по формуле:

$$\Pi = 8,76 \cdot \frac{K}{\rho}$$

где Π — глубина проникновения коррозии, мм/год; ρ — плотность металла, г/см³.

Эффективность торможения коррозии (Z) оценивали степенью защитной эффективности по формуле:

$$Z = \left(\frac{K_0 - K}{K_0} \right) \cdot 100\%$$

где Z — защитная эффективность, %; K_0 и K — скорость коррозии в среде без ингибитора и с добавкой ингибитора, г/(м² час).

Квантово-химические расчеты геометрических параметров наиболее энергетически выгодных конформаций некоторых представителей *N*-алкилзамещенных азасульфонов проводили полуэмпирическим методом PM6 [10] по программе MOPAC2009 [11]; расчет ван-дер-ваальсовых объемов молекул этих соединений — по программе Facio-14.1.1 [12].

Литература

1. Kuznetsov, Yu. I. Organic inhibitors of corrosion of metals [Text] / Yu. I. Kuznetsov. — New York : Plenum Press, 1996. — 283 p.
2. Образцов, В. Ингибиторы кислотной коррозии стали: проблемы и перспективы [Текст] / В. Образцов, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів, 2004. — Спецвипуск № 4. — Т. 2. — С. 757–762.
3. Тиниус К. Пластификаторы [Текст] / К. Тиниус. — М. : Химия, 1964. — 915 с.
4. Григорьев, В. Г. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии [Текст] / В. Г. Григорьев, В. В. Экилик. — Ростов н/Д : Ростовский н/Д ун-т, 1978. — 184 с.
5. Дорошенко, Т. Ф. Параметры электронной структуры и защитное действие соединений пиридинового ряда [Текст] / Т. Ф. Дорошенко, Ю. Г. Скрыпник, С. Н. Лящук // Защита металлов, 1996. — Т. 32. — № 5. — С. 543–549.
6. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 542 с.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии [Text] / Вейганд-Хильгетаг. — М. : Химия, 1969. — 944 с.
8. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1967. — 207 с.
9. Дорошенко, Т. Ф. О роли структуры замещенных азинов в ингибировании кислотной коррозии [Текст] / Т. Ф. Дорошенко, Ю. Г. Скрыпник, С. Н. Лящук // Защита металлов, 1995. — Т. 31. — № 4. — С. 360–364.
10. Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. V. Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements [Text] / J. J. P. Stewart // J. Mol. Modeling, 2007. — V. 13. — № 12. — P. 1173–1213.
11. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
12. Suenaga, M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS [Text] / M. Suenaga // J. Comput. Chem. Jpn., 2005. — V. 4. — № 1. — P. 25–32.

© Дорошенко Т.Ф., Лящук С.Н., 2010

Поступила в редакцию 27.01.2010 г.