

УДК 620.197.3

**КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ЗДАТНОСТІ  
ДИ(ТРИАЛКЛАМІНО)ЗАМІЩЕНИХ ПОДАНДІВ  
ІНГІБУВАТИ КОРОЗІЮ АЛЮМІНІЮ**

**О. Шепеленко, М. Сахненко, К. Якуба**

*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”,  
вул. Фрунзе, 21, 61202 Харків, Україна,  
e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua*

Запропоновано використання подандів, зокрема, з високополяризованими бічними радикалами, як високоефективних інгібіторів корозії алюмінію у водних середовищах. Продемонстровано придатність квантово-хімічного підходу до прогнозування та інтерпретації захисних властивостей органічних сполук.

*Ключові слова:* поданди, інгібітор корозії, краун-ефіри, дентатні центри.

Зменшення втрат металів від корозійного руйнування є актуальним науково-технічним завданням сьогодення, над вирішенням якого працює безліч наукових колективів всього світу. Проте одним з найпоширеніших методів захисту металів досі є інгібування робочого середовища, причому вимоги до екологічної безпеки та економічного обґрунтування використання інгібіторів постійно зростають. Це стимулює постійний пошук нових, ефективніших та менш токсичних уповільнювачів корозії.

Однак знаходження нових речовин, що виявляють високі захисні властивості до металів, ускладнене відсутністю єдиної теорії, що пов'язувала б хімічну структуру молекул з рівнем їхніх інгібіторних властивостей, причиною чого є різноманіття механізмів, які пояснюють взаємодію інгібітора з поверхнею, яка кородує, та захист її від корозії [1, 2].

Як інгібітори корозії широко застосовують комплексоутворювачі та комплексонати металів. Їхню популярність пояснюють тим, що реагенти комплексоутворювального типу здатні утримувати в розчинах солі твердості, запобігаючи накипоутворенню та шламовідкладенню в системах, де їх використовують, нормалізуючи роботу теплообмінної апаратури та запобігаючи закупорюванню вузьких місць.

З огляду на це доцільним є використання як уповільнювачів корозії краун-ефірів, відомих здатністю міцно зв'язувати йони металів у комплекси. Проте стійкість таких комплексних сполук залежить від співвідношення діаметра порожнини краун-сполуки та розміру катіона, а також величини заряду та жорсткості йонів комплексоутворювача та дентатних центрів ліганду. З урахуванням енергетичної нерівномірності кородувальної поверхні та відмінності її активних ділянок за розмірами здатність краун-ефірів утворювати стійкі зв'язки лише з певними ділянками поверхні є перешкодою до використання цього класу сполук як інгібіторів.

Натомість перспективною вважаємо висловлену нами гіпотезу, що усунути стеричні перешкоди в ході комплексоутворення можна, використовуючи як ліганди відкритоланцюгові аналоги краун-ефірів з гнучкою структурою, якими є поданди, а

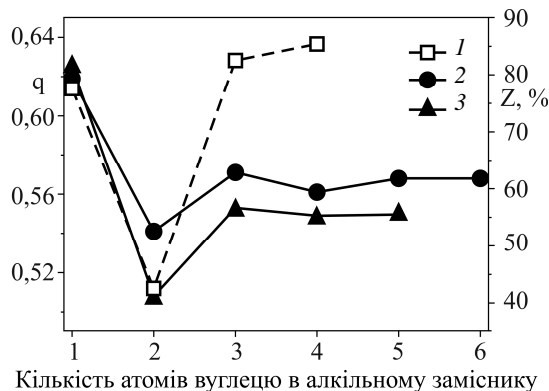
посилення донорних властивостей їхніх дентатних центрів (атомів кисню) відбудеться в разі спрямованого введення в молекулу поданду високополяризованих бічних радикалів, таких як, наприклад, триалкіламоній з високим позитивним зарядом на атомі нітрогену. Отже, маючи у структурі жорсткі лужні центри, ці сполуки повинні добре координуватись з жорсткою кислотою – алюмінієм, утворюючи міцні поверхневі комплекси, та захищати цей метал від корозійного руйнування.

Для підтвердження таких припущень ми виконали корозійні дослідження, об'єктами в яких були сполуки загальної структури  $R_3N^+ \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} NR_3 \cdot 2Br^-$ , де  $R = Me, Et, Pr, Bu$ .

Зразки зі сплаву Д16 мали циліндричну форму, неробочу поверхню яких ізолювали пластмасою АСТ-Т. Для з'ясування впливу поданів на корозійний процес виконували потенціометричні поляризаційні вимірювання з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8 та двокоординатним самописцем за трьохелектродною схемою. Швидкість корозії визначали методом поляризаційного опору [3] з вольтамперних залежностей електрода, отриманих зі швидкістю сканування потенціалу 1 мВ/с у водному фоновому розчині такого складу, мг/дм<sup>3</sup>: натрію сульфат – 148, натрію хлорид – 165, натрію карбонат – 138, що передбачено комплексом методів кваліфікаційної оцінки охолоджувальних рідин (ДСТУ 28084-94) [4]. Корозійні дослідження проводили за температури електролітів 298 К та з рН = 10,5. Для визначення інгібувальної здатності дослідних речовин їх попередньо вводили до фонового розчину, перемішували до повного розчинення, отриманий розчин витримували за нормальних умов принаймні добу для усталення іонної рівноваги. Перед отриманням кожної з вольтамперограм поверхню робочого електрода механічно оновлювали та занурювали в робочий розчин на 45 хв для усталення стаціонарного потенціалу  $E_k$ . Як протиелектрод використано платинову сітку. Ступінь захисту від корозії визначали за відомим рівнянням  $Z(\%) = 100(i_0 - i_k) / i_0$ , де  $i_0$  та  $i_k$  – швидкість корозії у фоновому та інгібованому розчинах.

Результати експериментів підтвердили високі інгібиторні властивості досліджених поданів щодо алюмінію (див. рисунок).

Для пояснення здатності ди(триалкіламіно)заміщених поданів ефективно гальмувати корозійне руйнування алюмінію успішним виявилось використання квантово-хімічного підходу. Наприклад, розрахунки просторової та електронної будови моно- (ML1) та білігандних (ML2) комплексів алюмінію із зазначеними подандами, що виконували методом РМ3 за допомогою програми "HyperChem" (версія 8.07), засвідчують кореляцію між значеннями заряду на нітрогені поданів і ступенем захисту такими сполуками алюмінію (див. рисунок). Значення  $Z$  суттєво та нелінійно змінювалися з подовженням алкільних ланцюгів, оскільки зменшення заряду нітрогену, сполученого з етильними замісниками, щодо триметилзаміщеного пов'язане з посиленням донорних властивостей Ет-радикала через ефект гіперспряження. Подальше подовження алкільного ланцюга призводить до появи інших чинників, які впливають на ступінь захисту, найвагомим з яких, на нашу думку, можуть бути посилення адсорбційних властивостей власне алкільних замісників зі збільшенням їхньої довжини, збільшення площі кородувальної поверхні, що перекивається молекулою поданду, та підвищення ступеня депірамідалізації триалкіламонієвих фрагментів ліганду, унаслідок чого ускладнюються умови делокалізації заряду в молекулі.



Вплив довжини ланцюга алкільного замісника на заряд нітрогену ліганду та ступінь захисту алюмінію в фоновому розчині з додаванням 1,5 мМ поданду:

1 – ступінь захисту; 2 – заряд на нітрогені для ML1 комплексів;

3 – заряд на нітрогені для ML2 комплексів

Зазначимо, що варіювання довжини ланцюга алкільного замісника в бідентатних ди(триалкіламіно)подандах не мало будь-якого впливу ні на заряд алюмінію в розрахованих комплексах, ні на довжину його зв'язків з киснем. Отже, сукупність даних свідчить про виявлення розглянутими подандами енергетичного інгібіторного ефекту щодо алюмінію.

Перспективи подальшого вивчення інгібіторних властивостей подандів полягають у надшироких можливостях хімічної модифікації таких сполук для поліпшення їхніх захисних властивостей та розширення можливостей їхнього застосування. Наприклад, квантово-хімічні розрахунки молекул ди(триалкіламіно)заміщених подандів свідчать, що за довжини алкільного бічного замісника в понад три атоми вуглецю подальше подовження його ланцюга майже не впливає на електронну структуру поданду і, відповідно, на реакційну здатність його дентатних центрів, причиною чого є низька електронна провідність  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  фрагмента. Тому заміна коротких алкільних радикалів на довші з, наприклад, ненасиченими зв'язками в структурі, що добре адсорбуються на сплавах заліза, захищаючи їх від корозії, або ж з сульфуровмісними фрагментами, які мають високу схильність до координації міді, не вплине на міцність зв'язування такими подандами алюмінію, натомість такі модифіковані структури одночасно виявлятимуть захисні властивості щодо інших конструкційних металів та їхніх сплавів. Це дасть змогу використати такі складні структури для ефективного захисту від корозійного руйнування мультиелектродних систем, складених з різних за природою металів.

1. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования металлов в водных растворах // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79–93.
2. Ткаленко Д.А., Омельчук А.О., Вишневецька Ю.П., Компаніченко Н.М. Комплексоутворюючі реагенти аналітичної хімії як інгібітори корозії металів // Укр. хім. журн. 2009. Т. 75. № 7. С. 52–56.

3. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. К.: Академперіодика, 2007.
4. Тестування охолоджувальної рідини двигунів внутрішнього згорання: ДСТУ 28084-94. К.: Держспоживстандарт України. (Національний стандарт України).

## QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF PODANDS CAPACITY TO ALUMINUM CORROSION INHIBITING

**O. Shepelenko, M. Sakhnenko, K. Yakuba**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",  
Frunze Str., 21, 61003 Kharkiv, Ukraine,  
e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua*

Podands can be used as effective aluminium corrosion inhibitors in aquatic environments. The suitability of quantum-chemical approach to prediction and interpretation of the organic compounds protective properties was shown.

*Key words:* podands, corrosion inhibitor, crown ethers, dentate centres.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПОСОБНОСТИ ДИ(ТРИАЛКИЛАМИНО)ЗАМЕЩЕННЫХ ПОДАНДОВ ИНГИБИРОВАТЬ КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЯ

**А. Шепеленко, Н. Сахненко, Е. Якуба**

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",  
ул. Фрунзе, 21, 61202 Харьков, Украина,  
e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua*

Предложено использование подандов, в том числе с высокополяризованными боковыми радикалами, в качестве высокоэффективных ингибиторов коррозии алюминия в водных средах. Показано возможность использования квантово-химического подхода к прогнозированию и интерпретации защитных свойств органических соединений.

*Ключевые слова:* поданды, ингибитор коррозии, краун-эферы, дентатные центры.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011

Прийнята до друку 21.12.2011