

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИХЛОР-(2Н)-ПИРИДАЗИН-3-ОНА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ

**О. И. Сизая, В. Н. Челябинева, О. Л. Гуменюк,
Ю. В. Квашук**

Синтезированы новые производные 3,4-дихлор-(2Н)-пиридазин-3-она и с помощью квантово-химических расчетов сделана прогнозная оценка влияния этих веществ на коррозионные свойства стальных конструкций. Экспериментальные данные показали, что исследованные соединения проявляют противокоррозионную эффективность в кислых средах, которая зависит от величины электронной плотности на реакционных центрах молекул, их растворимости и природы кислот.

Соединения, которые содержат в основе ядро 3,4-дихлор-(2Н)-пиридазин-3-она, имеют высокую фитотоксичную активность и используются в качестве гербицидных препаратов в сельском хозяйстве.

Известен ряд закономерных взаимосвязей между строением гетероциклических соединений (ГС) и их противокоррозионными свойствами [1-5]. Квантово-химическими расчетами с применением современных компьютерных программ (MOPAC, Gaussain 03) авторами публикаций [1-13] показано, что в кислых средах противокоррозионные свойства ГС связаны с величиной заряда на реакционных центрах их молекул. От величины заряда на реакционных центрах зависит способность ГС к адсорбции на поверхности металла и образованию защитных пленок – металлокомплексных соединений.

В хлоридной и серной кислотах противокоррозионная активность ГС отличается, что связано с разным зарядом поверхности корродирующего

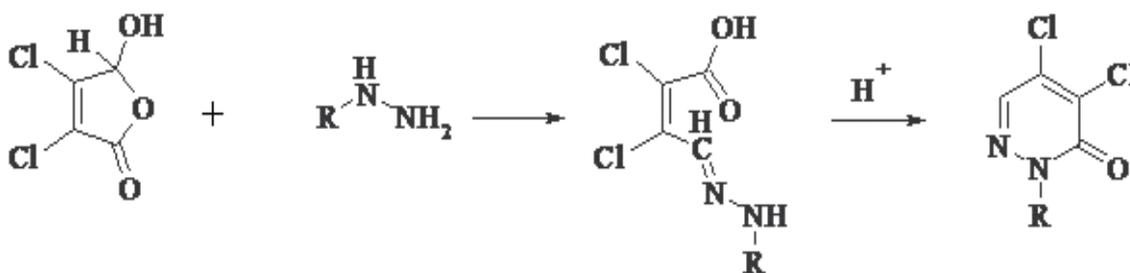
металла и изменением характера адсорбции ГС. Отличается и механизм коррозионного процесса [8, 9].

В металлокомплексных соединениях координационная связь «металл-ингибитор» будет тем прочнее, чем выше электронная плотность на реакционно-активных участках молекулы ингибитора [10-12]; в нейтральных и щелочных средах прослеживается зависимость противокоррозионной эффективности от величины дипольного момента молекулы (μ), характеризующего ее способность к физической адсорбции [13].

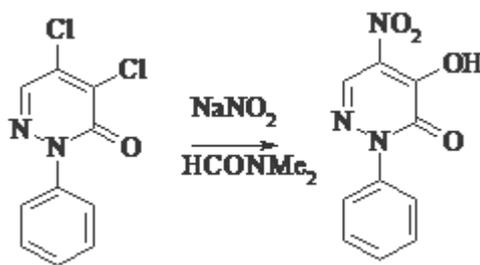
Цель данной работы – оценить противокоррозионную активность гетероциклических соединений ряда 3,4-дихлор-(2H)-пиридазин-3-она по результатам квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

3,4-Дихлор-(2H)-пиридазин-3-оны, использованные в работе, получены взаимодействием соответствующих гидразинов с мукохлорной кислотой с последующей циклизацией гидразонов в кислой среде по методу [14]:



Взаимодействием соответствующего дихлорпиридазин-3-она с нитритом натрия получили 4-гидрокси-5-нитро-2-фенил-(2H)-пиридазин-3-он [15]:



Структурные формулы соединений I-V, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Состав и строение доказаны спектрами ПМР и данными элементного анализа.

Эффективность соединений I-V (1 ммоль/л) как ингибиторов коррозии оценивали на стали Ст3 весовым и стали 20 электрохимическим (потенциостат П-5827М) методами. Коррозионная среда – 0.1М раствор HCl и 0.05М раствор H₂SO₄.

Поляризационные кривые (20 мВ/мин) снимали от стационарного потенциала на торцевом электроде из стали 20, впрыснутым во фторопластовый кожух, в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциал рабочего электрода пересчитывали на стандартную водородную шкалу. По поляризационным кривым определяли токи электрохимической коррозии (I_c), катодного (I_k при $E_k = -0.46$ В) и анодного (I_a при $E_a = -0.14$ В) парциальных процессов. Рассчитывали коэффициенты торможения γ_c , γ_k , γ_a ($\gamma = I / I'$, где I, I' – токи коррозии без веществ I-V и в их присутствии соответственно) и степень защиты Z_c , Z_k , Z_a , ($Z = (1 - 1/\gamma) \times 100\%$).

Для весового метода использовали прямоугольные образцы размером 50.3×22.3×3.2 мм. Поверхность образцов последовательно шлифовали на мелкозернистой бумаге марки P240 – P1200, промывали в проточной воде и обезжиривали. После экспозиции (24 часа) поверхность образцов освобождали от продуктов коррозии, обезжиривали и взвешивали. Скорость коррозии рассчитывали по формуле: $K_m = (m_1 - m_2)/S \cdot t$, где K_m – скорость коррозии, г/(м²·час); m_1 – масса образца до

испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; t – продолжительность исследования, час.

Эффективность противокоррозионного действия оценивали по степени защиты $Z_m = [(K_m - K'_m) / K_m] \cdot 100\%$ и коэффициенту торможения коррозии $\gamma_m = K_m / K'_m$, где K_m, K'_m – скорость коррозии стали без и в присутствии веществ I-V соответственно, г/($m^2 \cdot$ час).

Эффективные заряды на атомах молекул рассчитывали по методу РМ 3, с помощью алгоритма Geometry optimization проведена оптимизация геометрии и получены трехмерные изображения поверхности молекул.

Статистическую обработку результатов исследований проводили для уровня вероятности 0.95, число измерений $n = 3$ [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Расчетные и экспериментальные данные приведены в табл. 2-7 и на рис. 1, 2.

Характер распределения электронной плотности в молекулах исследованных соединений позволяет сказать, что основными реакционными центрами являются атомы N^1, N^2 и O (рис. 1). Введение метильного радикала возле атома N^1 (соединение II) не повлияло на величину зарядов на перечисленных реакционных центрах. Радикал дихлорфенил (вещество III) и дифторфенил (вещество IV) в этом положении возле атома N^1 , а также нитрогруппа и гидроксогруппа в пиридазиновом кольце (вещество V) повышают заряд на атоме N^1 и электронную плотность на атомах N^2 и O (рис. 1, табл. 2).

Исходя из зависимости противокоррозионных свойств от числа активных центров в молекуле и величины заряда на них [3-8], вещества I-V могут быть потенциальными ингибиторами коррозии. Количество реакционноактивных центров и характер распределения электронной плотности исследуемых соединений (рис. 1, табл. 2) позволяют прогнозировать наиболее высокие защитные свойства у вещества III. Среди соединений III-V у вещества III бензольное кольцо имеет

наибольшую электронную плотность (рис. 1), что указывает на его способность к специфической адсорбции на поверхности стали. Трехмерные изображения поверхности молекул дали возможность представить размещение молекул на адсорбирующей поверхности металла и сделать вывод, что наилучшую покрывающую способность должны иметь молекулы III.

Прогнозируя защитные свойства ГС необходимо учитывать также их растворимость. В данном случае, величина дипольного момента позволяет предположить, что вещество V имеет лучшую растворимость по сравнению с I-IV.

Результаты гравиметрических исследований показали, что все исследованные вещества в разной степени проявляют противокоррозионную активность. Максимальный защитный эффект (табл. 3) наблюдается при введении вещества III – $Z_m = 82.49\%$, $Z_c = 71.86\%$, что соответствует прогнозам, сделанным на основе квантово-химических расчетов.

Защитный эффект вещества IV в 3.5 раза ниже, чем у вещества III, что связано с индукционным эффектом заместителя в бензольном кольце: $-I_F > -I_{Cl}$ – реакционный центр (бензольное кольцо) вещества IV значительно обеднен электронной плотностью. Это приводит к ухудшению адсорбции IV на поверхности стали и, как следствие, снижению защитной способности.

Для проведения электрохимических исследований были выбраны наиболее активные в 0.1M HCl соединения (табл. 3).

Полученные данные (табл. 4) позволяют сделать вывод, что соединения II и III – ингибиторы смешанного действия: катодного и анодного. Тогда как вещество V вообще не проявляет противокоррозионной эффективности как ингибитор электрохимической коррозии. Этим и объясняется низкое значение степени защиты от общей коррозии $Z_m = 32.04\%$.

Увеличение молекулярной массы веществ, как правило, снижает их растворимость вследствие стерических затруднений, особенно если в структуре соединений отсутствуют гидрофильные группы. Этим объясняется уменьшение растворимости вещества III с увеличением его концентрации. В свою очередь, не растворившиеся частички вещества III оседают на стали, увеличивая неоднородность ее поверхности и, тем самым, усиливая электрохимическую коррозию. Так, при увеличении концентрации вещества III с 1 до 5 ммоль/л наблюдается снижение защитного эффекта Z_m в 2.2 раза (табл. 5).

Вещество V, несмотря на большую молекулярную массу, хорошо растворимо в водных растворах кислот, так как содержит в своей структуре гидрофильные группы -ОН и -NO₂. С увеличением концентрации V с 1 до 5 ммоль/л проявляется ингибирующая эффективность защиты от электрохимической коррозии – коэффициент торможения электрохимической коррозии γ_c возрастает в 2.3 раза (табл. 6).

В 0.05M H₂SO₄ защитный эффект вещества III снижается в 5.78 раз по сравнению с 0.1M HCl, а вещества IV и V вообще не проявляют противокоррозионной активности (табл. 7). Потенциал нулевого заряда поверхности железа в растворе серной кислоты отрицательнее, чем потенциал коррозии [17]. Положительный заряд на атоме N¹ веществ III-V (табл. 2) и обеднение электронной плотностью бензольных колец (рис. 1) затрудняет адсорбцию III-V на поверхности стали из-за возникновения сил электростатического отталкивания с положительно заряженной в серной кислоте поверхностью стали. Это обуславливает низкое значение защитного эффекта или его отсутствие.

ВЫВОДЫ

Исследованные гетероциклические соединения ряда 3,4-дихлор-(2H)-пиридазин-3-она проявляют противокоррозионную активность в кислых средах. Наибольший защитный эффект ($Z_m=82.49\%$, $Z_c=71.86\%$) наблюдается у соединения III (1-(3,4-дихлорфенил)-3,4-дихлор-(2H)-

пиридазин-3-он), что совпадает с результатами прогнозной оценки квантово-химических расчетов полуэмпирическим методом РМ 3.

Прогнозная оценка позволяет отбирать для дальнейших исследований только наиболее перспективные в плане противокоррозионной активности соединения, что существенно сокращает время и расход материалов на поиск эффективных ингибиторов коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та., 1978. 182 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 142 с.
3. Балезин С.А. // Журнал физ. хим. 1973. Т. 47. № 12. С. 2961.
4. Ледовских В.М. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 629.
5. Попов В.В., Скрыпник Ю.Г., Ляцук С.Н. // Защита металлов. 1999. Т. 29. № 2. С. 310.
6. Zor S., Kandemirli F., Bingal M. // Физико-химия поверхности и защита металлов. 2009. Т. 45. № 1. С. 50.
7. Сизая О.И., Гаценко С.В. и др. // Физико-химия поверхности и защита металлов. 2009. Т. 45. № 6. С. 699.
8. Курмакова И.Н., Приходько С.В., Смыкун Н.В. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 4. С. 399.
9. Челябинева В.Н., Смыкун Н.В., Курмакова И.Н. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 4. С. 395.
10. Сизая О.И., Косухина Л.Д., Чумаков В.А. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1501.
11. Сизая О.И., Косухина Л.Д., Чумакова Л.Ю. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 2. С. 225.
12. Сизая О.И., Андрушко А.П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 178.
13. Гуменюк О.Л., Сизая О.И., Красовский А.Н. // Вісник Чернігів. державн. технол. ун-ту: зб. статей, 2007. № 30. С. 91.
14. Mowry D.T. J. Amer. chem. Soc. 75, 1909 (1953).
15. Reicheneder F., Dury K. French Patent 1384304; Chem. Abstr. 1965, 62, 16265b.
16. Gordon A., Ford R. The chemist's companion. New York, 1972. 541 p.

17. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. – 344 с.

Таблица 1. Структурные формулы и характеристика исследуемых соединений

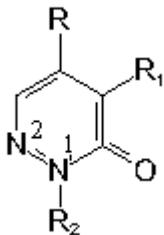
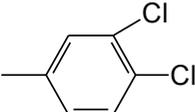
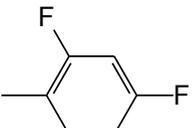
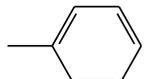
Условное обозн.	R	R ₁	R ₂	M, г/моль	T _{пл} , °C	найде-но, %			рассчи-тано, %			¹ H-ЯМР (ppm) ДМСО-d ₆
												
I	Cl	Cl	H	165	202-204	16.52			16.97			8.10(s,1H), 12.6(s,1H, NH)
II	Cl	Cl	CH ₃	179	140-142	15.38			15.64			3.35(s,3H, CH ₃) 8.30(s,1H,CH)
III	Cl	Cl		310	224-225	9.15			9.03			7.30-8.1(m,5H,Ph), 8.35(s,1H,CH)
IV	Cl	Cl		277	223 (разложение)	10.53			10.11			7.55-7.65(m,2H, 4,5-Ph), 7.85(s,1H, 2-Ph), 8.35(s,1H,CH)
V	NO ₂	OH		233	142-144	17.75			18.03			7.25-7.75(m,3H,3,5,6-Ph), 8.35(s,1H,CH)

Таблица 2. Результаты расчета электронных зарядов и суммарного дипольного момента исследуемых соединений по методу РМ 3

Условное обозначение	I	II	III	IV	V
Дипольный момент μ , D	2.541	2.326	2.911	3.104	6.111
Электронные заряды q :					
N ⁽¹⁾	+0.142	+0.145	+0.240	+0.242	+0.509
N ⁽²⁾	-0.059	-0.056	-0.061	-0.065	-0.188
O	-0.382	-0.384	-0.361	-0.358	-0.419
Cl ⁽¹⁾	0.109	0.106	0.110	0.110	–
Cl ⁽²⁾	0.162	0.162	0.165	0.166	–

Таблица 3. Результаты гравиметрических исследований противокоррозионной активности веществ I-V ($C=1$ ммоль/л) в растворе 0.1М HCl ($T=291$ К)

Вещество	Δm , г	K_m , г/(м ² ·час)	Z_m , %
Без вещества	0.09665	1.92683	–
I	0.09077	1.80961	6.08
II	0.05097	1.01615	47.26
III	0.01692	0.33732	82.49
IV	0.07385	1.47229	23.59
V	0.06568	1.30941	32.04

Таблица 4. Результаты электрохимических исследований противокоррозионной активности веществ ($C=1$ ммоль/л) в растворе 0.1М HCl ($T=291$ К)

Вещество	I_a	γ_a	$Z_a, \%$	I_k	γ_k	$Z_k, \%$	I_c	γ_c	$Z_c, \%$
Без вещества	21.38	–	–	7.76	–	–	2.63	–	–
III	5.89	3.63	72.45	1.82	4.26	76.55	0.74	3.55	71.86
II	13.8	1.55	35.45	3.89	1.99	49.87	1.51	1.74	42.58
V	21.38	1	–	7.76	1	–	2.63	1	–

Таблица 5. Результаты гравиметрических исследований
противокоррозионной активности вещества III в зависимости от
концентрации (0.1М HCl, T=291K)

C, ммоль/л	Δm , г	K_m , г/(м ² ·год)	Z_m , %
0	0.09665	1.92683	-
1	0.01692	0.33732	82.49
2	0.03387	0.67524	64.96
3	0.05565	1.10945	42.42
4	0.05948	1.18581	38.46
5	0.06068	1.20973	37.22

Таблица 6. Результаты электрохимических исследований
противокоррозионной активности вещества V
в 0.1М HCl в зависимости от концентрации (T=298K)

C, моль/л	I_a	γ_a	Z_a , %	I_k	γ_k	Z_k , %	I_c	γ_c	Z_c , %
0	28.84	-	-	10.47	-	-	0.85	-	-
1	33.88	1.10	8.80	10.47	1.00	-	0.85	1.00	-
2	20.89	1.38	27.57	7.76	1.35	25.88	0.54	1.57	36.31
3	20.89	1.38	27.57	7.76	1.35	25.88	0.54	1.57	36.31
4	18.2	1.58	36.89	7.76	1.35	25.88	0.46	1.85	45.94
5	13.8	2.09	52.15	7.76	1.35	25.88	0.37	2.30	56.52

Таблица 7. Результаты гравиметрических исследований
противокоррозионной активности веществ
III-V (C=1ммоль/л) в 0.1М H₂SO₄ (T=291K)

Вещество	Δm , г	K_m , г/(м ² ·год)	Z_m , %
без вещества	0.21548	4.29585	-
III	0.18475	3.68321	14.26
IV	0.23620	4.70893	-
V	0.25815	5.14653	-

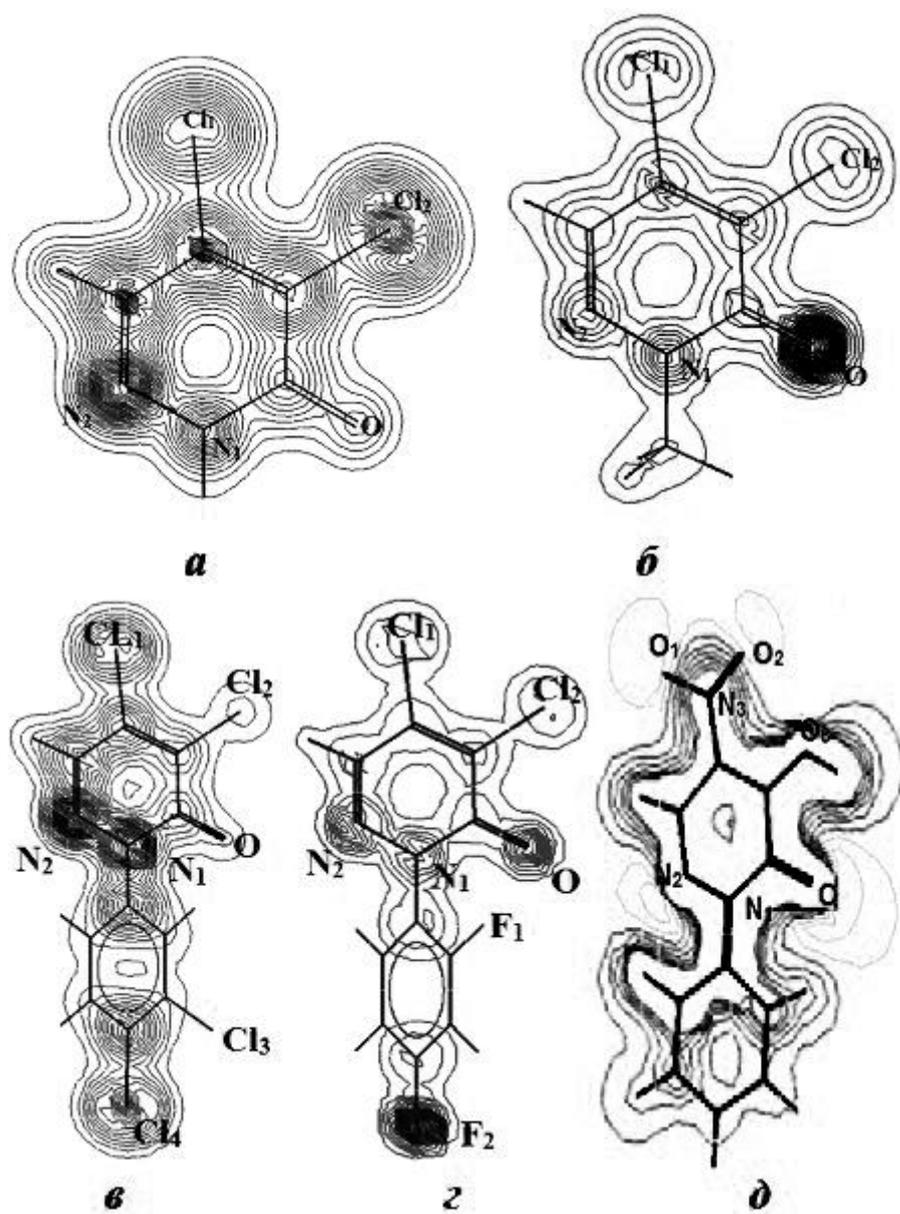


Рис.1

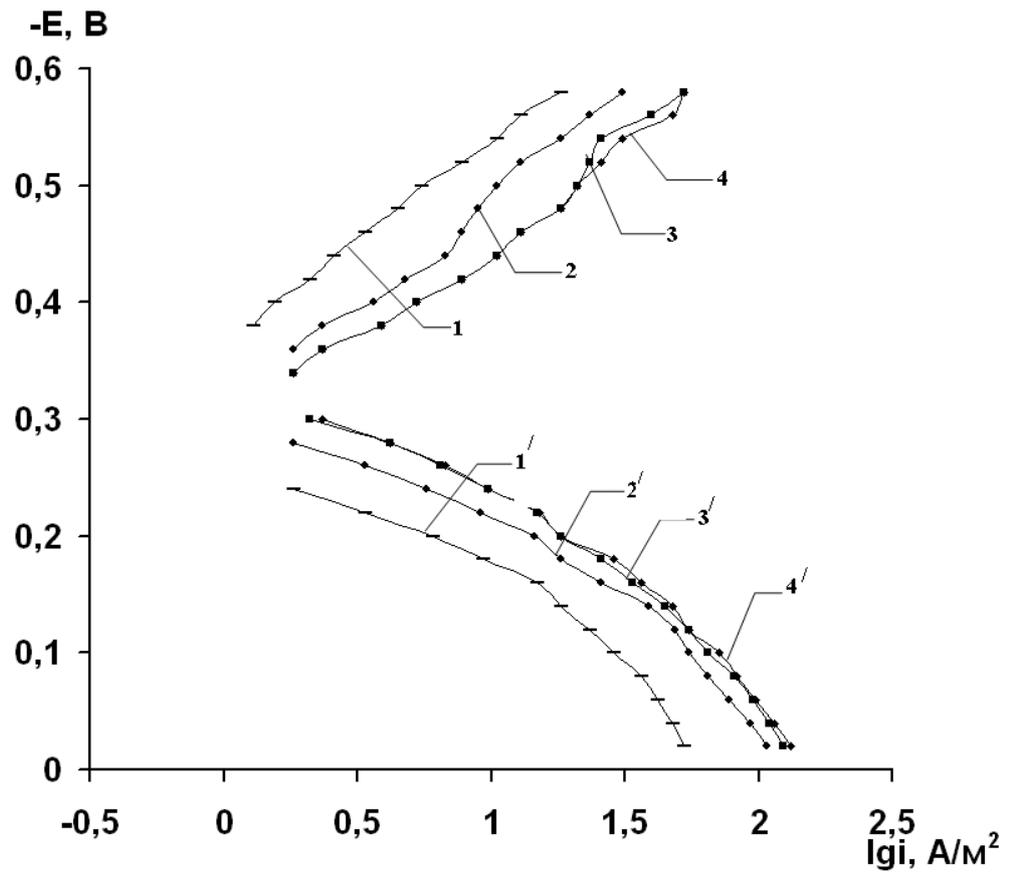


Рис.2

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ:

к статье: О. И. Сизая, В. Н. Челябинева, О. Л. Гуменюк,

Ю.В. Квашук

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ
3,4-ДИХЛОР-(2Н)-ПИРИДАЗИН-3-ОНА НА КОРРОЗИОННУЮ
СТОЙКОСТЬ СТАЛИ

Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекулах веществ:

I (а), II (б), III (в), IV (г), V (д)

Рис. 2. Поляризационные катодные (1-4) и анодные (1'-4') кривые
стали 20 в 0.1М HCl с добавками исследуемых соединений:

1,1' – III; 2,2' – II; 3,3' – V; 4,4' – без добавки