

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

020100.62 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Органическая и биоорганическая химия»

(наименование профиля, специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ И ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ В КИСЛОЙ
СРЕДЕ»

Студент(ка)

Н.А.Калинников

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А.Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой, д.х.н, профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой

«ХХПiT»

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студент Калинников Николай Александрович

1. Тема «Исследование ингибирующих и поверхностно-активных свойств
винилацетиленовых кетонов в кислой среде»

2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы июнь 2016

3. Исходные данные к бакалаврской работе Методики получения производных
винилацетиленовых кетонов. Методики электрохимических исследований защитных
свойств ингибиторов кислотной коррозии.

4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов,
разделов) Литературный обзор: общие вопросы получения и свойств веществ
синтезируемого ряда, обзор по непредельным органическим ингибиторам коррозии:
свойства, представители, методики исследования, в том числе электрохимические.
Экспериментальная часть: синтез исследуемых веществ, методики электрохимического
исследования ингибирующей активности. Обсуждение полученных результатов:
результаты потенциостатических и импедансных измерений, результаты квантово-
химических расчетов

5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала

1) Синтез соединений 2) Методики исследований

3) Результаты электрохимических исследований 4) Значения эффективности защиты

6. Дата выдачи задания « 26 » февраля 2016г.

Руководитель бакалаврской
работы

П.А. Глухов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Н.А. Калинников

(подпись)

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » ____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Калинникова Николая Александровича

по теме: Исследование ингибирующих и поверхностно-активных свойств
винилацетиленовых кетонов в кислой среде.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Подбор литературных источников и написание раздела «Литературный обзор»	01.04.2016 г.	01.04.2016 г.	выполнено	
Выполнение экспериментальной части работы	02.05.2016 г.	02.05.2016 г.	выполнено	
Написание раздела «Экспериментальная часть»	11.05.2016 г.	11.05.2016 г.	выполнено	
Написание остальных разделов	15.05.2016 г.	15.05.2016 г.	выполнено	
Верстка работы, проверка научным руководителем	18.05.2016 г.	18.05.2016 г.	выполнено	
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	24.06.2016 г.	24.06.2016 г.	выполнено	
Верстка и переплетение пояснительной записки	Первая неделя июня 2016 г.	24.06.2016 г.	выполнено	
Оформление демонстрационного материала и устного доклада	За пять дней до защиты ВКР	19.06.2016 г.	выполнено	

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Н.А. Калинников

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Квалификационная работа бакалавра на 65 страницах, 43 рисунка, использовано 50 источников.

ПРОИЗВОДНЫЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫЕ КЕТОНЫ, КОРРОЗИЯ СТАЛИ, ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Объектом исследования являются производные ряда винилацетиленовых кетонов: пентен-2-ин-4-он-1 (ВАК-1), пентен-1-ин-4-он-3 (ВАК-3), пентен-1-ин-3-он-5 (ВАК-5).

Цель работы – экспериментальное определение ингибирующих свойств производных винилацетиленовых кетонов ароматического ряда.

В теоретической части рассмотрены методики синтеза получаемых соединений, рассмотрены основные свойства поверхностно-активных веществ: типы и механизм адсорбции на границах раздела фаз, характеристика как ингибиторов коррозии. Отдельно изложены электрохимические методы исследования коррозии железа (стали), в том числе механизм действия ингибиторов.

Экспериментальная часть подразделена на два основных раздела:

1) методики синтеза и методики подтверждения структур, получаемых соединений;

2) Электрохимические исследования границы металл – раствор, подразделяемые на потенциостатические измерения и импедансные (переменноточковые) измерения, проведены квантово-химические расчеты. На основе полученных данных сделаны выводы об ингибирующей способности исследуемого ряда соединений, приведена корреляция свойств в зависимости от типа функциональной группы заместителя.

Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Электрохимическая коррозия железа в растворе соляной кислоты	7
1.2 Особенности электрохимической коррозии в соляной кислоте	8
1.3 Механизм действия ингибиторов коррозии	11
1.4 Непредельные органические соединения в качестве ингибиторов	12
1.5 Строение винилацетиленовых кетонов	14
1.6 Электрохимические методы исследования ингибиторов коррозии	Ошибка! Закладка не определена.
1.6.1. Гравиметрический метод определения ингибирующей активности.	Ошибка! Закладка не определена.
1.6.2 Электрохимические исследования эффективности ингибитора.....	20
1.6.3 Методы определения поверхностного натяжения.....	23
1.7 Квантово - химическое определение параметров ингибиторов.....	24
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	27
2.1 Электрохимические исследования ингибирующей активности	27
2.2 Квантово – химические расчеты.....	44
2.3 Исследование адсорбции на границе раствор - воздух	49
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
3.1 Оборудование и реагенты	52
3.2 Синтез исследуемых соединений	52
3.2.2 Синтез 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он	53
3.2.3 Синтез 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-он и 1-фенил-5- (фторфенил)-2-пенетен-4-ин-1-он	53
3.2.4 Синтез 1-(бромфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он	53
3.2.5 Синтез 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-она и 1-(4- метоксифенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он	53
3.3 Электрохимические исследования	54
3.3.1 Потенциодинамические измерения	55
3.3.2 Импедансные измерения	55
3.4 Исследование адсорбции на границе раствор – воздух	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее увлекательным классом органических соединений являются винилацетиленовые кетоны, принадлежащие к ароматическому ряду. Широкое применение данных соединений в органическом синтезе и проявление большой реакционной способности заключается в наличии трех реакционных центров. К ним относятся карбоксильная группа, а также одновременное присутствие тройной и двойной связи. Винилацетиленовые кетоны активно участвуют в нуклеофильном присоединении и выступают при этом в качестве активных электрофилов. Данный факт обуславливает биологическую активность данных соединений. Непредельные кетоны имеют избирательную активность в борьбе с грибом, а также обладают инсектицидными свойствами против тли.

Соединения, которые содержат одновременно ацетиленовую и этиленовую связи, обладают антимикробными и адсорбционными свойствами. Это обусловлено присутствием достаточно подвижных π -электронов, которые облегчают адсорбцию данных веществ на поверхности металла.

С другой стороны, соединения которые содержат в своей структуре непредельные связи, альдегидные группы или атом азота обладают большой ингибирующей активностью. Данные соединения ранее не рассматривались в качестве ингибиторов коррозии, в результате чего поставлена цель работы.

Целью работы является экспериментальное определение ингибирующих свойств производных винилацетиленовых кетонов ароматического ряда.

В соответствии с целью, были поставлены задачи:

1. Синтез винилацетиленовых кетонов;

2. Исследование ингибирующих свойств винилацетиленовых кетонов с применением электрохимических методов (потенциодинамическим и импедансным).

3. Анализ и определение наиболее эффективного соединения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электрохимическая коррозия железа в растворе соляной кислоты

Электрохимическая коррозия - самый встречающийся вид коррозии. Металлические изделия и оборудования, которые находятся в контакте с водой, земным покровом, воздухом и разнообразными растворами, испытывают на себе воздействие электрохимической коррозии.

В самом начале коррозия распространяется на поверхности металла, а при дальнейшем процессе, уходит вглубь металла [1].

Коррозия металлов может происходить, как в растворах, так и в газообразной среде, следовательно, представляет собой гетерогенный процесс.

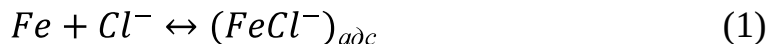
Электрохимическая коррозия состоит из двух процессов. Первый процесс - анодный, при котором происходит обращение гидратированных ионов в раствор, но при этом одинаковое количество электронов остается в металле. Второй процесс - катодный, при котором происходит восстановление деполяризатора. В данном случае деполяризатором являются ионы водорода.

Для железа соляная кислота служит очень агрессивной средой. Ионы хлора в основном и создают данную агрессивную среду. При достаточно высокой концентрации соляной кислоты происходит коррозия очень стойких металлов и сталей. При очень разбавленном растворе соляной кислоты, коррозия не наблюдается.

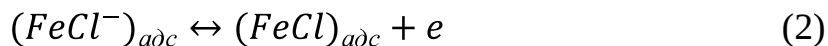
Электрохимическая коррозия железа в растворе соляной кислоты осуществляется по анодному и катодному процессу. Скорость коррозии будет определяться показателем водорода и зависеть от характера аниона.

Растворение железа по анодному процессу происходит по следующим стадиям [2]:

1. анион адсорбируется специфически на металле



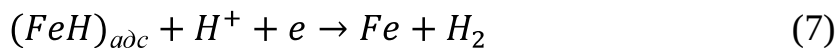
2. переход комплекса в раствор



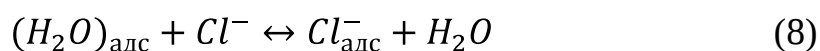
3. разложение данного соединения на простые ионы



Механизм катодного процесса, в частности восстановление водорода:



С поверхности железа происходит вытеснение воды, за счет адсорбции ионов хлора.



1.2 Особенности электрохимической коррозии в соляной кислоте

Кислоты являются рабочими средами для многочисленных технологических процессов. Соляную кислоту используют для устранения ржавчины и окалины при технологическом процессе. Также находит свое применение при снятии накипи и отложений минерального происхождения в теплообменниках, используются в качестве дезактиваторов металлического оборудования на атомных электростанциях [3].

Некоторые отрасли промышленности работают исключительно с кислыми средами. Рассматривая химическую промышленность

многочисленные синтезы проходят непосредственно в кислых средах и образуются продукты с низкими значениями pH, а также происходит синтез кислот.

При использовании кислых сред и непосредственно кислот для разных технологических операций происходит интенсивная коррозия. Ей подвергаются металлические изделия: машины, трубопроводы, резервуары, арматура и др. Явным примером интенсивной коррозии являются нефтеперерабатывающие заводы, в которых в процессе переработки образуется соляная кислота и другие кислоты.

Резервуары для хранения и транспортировки кислот, химические реакторы, насосы, которые используются для перекачки катализаторов, также подвергаются коррозии. Растворение металлов происходит интенсивно под действие кислот и кислых сред, и, следовательно, происходит безвозвратная потеря их.

На ряду с равномерной коррозией происходят также коррозионные растрескивания, наводороживания, при котором металл поглощает водород, тем самым нарушает свою целостность. Согласно литературным данным [4] коррозия под действием агрессивной среды, в качестве которой выступала соляная кислота 33% приходилось на общую коррозию, а остальное на другие коррозионные процессы.

Внутренние и внешние факторы определяют скорость коррозии. Природа и свойства металла определяют внутренние факторы. К ним относятся электрохимический потенциал, кристаллическая решетка самого металла, обработка под действием термических и механических воздействий, а также внутреннее напряжение. А к внешним факторам относятся условия, которые определяют свойства агрессивной среды [5]. К данным условиям следует отнести состав и концентрацию, давление, природу агрессивной среды, температуру и др.

Рассмотрим влияние агрессивной среды на примере соляной среды на электрохимическую коррозию металлов.

На катодных участках сказывается влияние водородного показателя раствора на процессы, протекающие на электродах. Потенциал водородного электрода смещается в сторону более положительных значений при уменьшении значения водородного показателя. Тем самым происходит облегчение катодных процессов деполяризации.

Отсюда можно сделать вывод, что скорость коррозии, например железо или стали, в соляной кислоте будет возрастать при увеличении концентрации ионов водорода.

В статье [6] рассмотрена зависимость скорости коррозии стали от концентрации соляной кислоты, которая выступает в качестве агрессивной среды.

Было показано, что при концентрации 0,1 моль/л скорость коррозии стали имеет максимальное значение 20,0 мм/год. В то время как при уменьшении концентрации до 0,0005 моль/л скорость коррозии достигает лишь 0,7 мм/год.

Установлено, что соляная кислота выступает в качестве очень агрессивной среды по отношению к различным металлам. Именно ионы Cl^- обуславливают такое поведение соляной кислоты на металлы. Согласно литературным данным [7] коррозионно-стойкие стали могут быть подвержены разрушению при концентрации соляной кислоты больше среднего. Сильно разбавленный раствор не оказывает коррозионного действия на металлы.

Главным фактором коррозии металлов под действием соляной кислоты является то, что происходит разрушение защитной пленки на поверхности металла под действием хлорид-ионов. Согласно общим представлениям данные ионы изменяют защитную оксидную пленку железа и преобразуют ее в хлорид железа, который подвергается растворению.

Экспериментально была доказана зависимость скорости коррозии от концентрации соляной кислоты в работе авторов [8]. Также ими было установлено как эффективность защитного действия на примере ингибитора,

представляющего собой смесь 10% имидазолина и 10% аминопарафина, зависит от концентрации соляной кислоты.

При уменьшении pH и увеличении концентрации ингибитора, защитное действие достигает наибольшего значения до 92%. Увеличение защитного действия с ростом концентрации соляной кислоты может быть объяснено тем, что участие протонированных молекул ингибитора и степень поляризации зависит от концентрации соляной кислоты.

Было установлено [9], что при уменьшении концентрации в десять раз скорость коррозии уменьшается в два раза. А также будет уменьшаться и эффективность ингибитора. Но следует отметить, что при одной и той же концентрации соляной кислоты, но при разных концентрациях ингибитора эффективность защитного действия особых изменений не проявляет и меняется на 1-2 единицы.

Согласно электрохимическим измерениям, ток коррозии увеличивается при увеличении концентрации соляной кислоты и смещении потенциала коррозии в сторону более положительных величин. Также данные были получены гравиметрическим испытанием [10].

При добавлении в соляную кислоту данного ингибитора происходит замедление как анодных, так и катодных процессов. Следовательно, можно сделать вывод, что ингибитор является смешенного типа. Доказано, что при концентрации соляной кислоты 0,005 н действие ингибитора будет максимальным только при больших концентрациях.

1.3 Механизм действия ингибиторов коррозии

Ингибитор коррозии представляет собой вещество, при добавлении которого в малых концентрациях, происходит уменьшение скорости растворения металла в агрессивной среде.

Природа металла, состав ингибитора и агрессивной среды определяют механизм действия ингибитора. Также неотъемлемым условием является температура [11].

В целом ингибиторы коррозии подразделяют на несколько групп:

1. Анодные ингибиторы. Они обычно действуют путем появления защитной пленки металла, в результате чего происходит большое смещение анодного потенциала коррозии и перехода металла в область пассивации. Анодные ингибиторы также именуют пассиваторами.

2. Катодные ингибиторы. Они действуют путем замедления скорости катодной реакции. Потенциал смещается в сторону отрицательного значения и на металле образуется адсорбционная пленка. В результате химической реакции, происходит связыванием деполяризатора.

3. Смешанные ингибиторы. Они действуют путем уменьшением как катодной, так и анодной реакции. Данные ингибиторы более востребованы, потому что их действие охватывает всю область коррозии, которые возникают из-за наличия хлорид-ионов и присутствия микропор на металле. К смешанным ингибиторам чаще всего относятся органические соединения. Из всего выше сказанного, наилучший эффект наблюдается при использовании смешанного ингибитора.

1.4 Непредельные органические соединения в качестве ингибиторов

Большой ингибирующей активностью обладают соединения, которые содержат альдегидные группы, атомы азота или непредельные связи, что делает их многофункциональными. Они обладают высокой способностью к адсорбции. Важно отметить, что непредельные связи и альдегидные группы в ингибиторе вероятнее всего будут каталитически гидрироваться [12].

Для электрохимической коррозии в соляной кислоте известно достаточно большое количество органических соединений в качестве ингибиторов. Например в качестве таких соединений могут выступать третичные амины, соединения содержащие серу, а также разнообразные дитиокарбаматы.

Для электрохимической коррозии в соляной кислоте чаще всего используется ингибиторы органических соединений с функциональными

группами. Данные группы взаимодействуют с поверхностью металла, при этом стабилизируя адсорбцию [13].

Следует отметить, что соединения с тройной связью удерживаются на поверхности переходных металлов в широком диапазоне потенциалов, который больше, чем для аминов.

Для ацетиленовых спиртов катодная реакция не изменяется, а механизм анодного процесса претерпевает изменения. Вероятнее всего, ацетиленовые производные или соединения их превращения воздействуют не на всю поверхность металла, а на особенно активные центры.

Заместители, которые окружают тройную связь, их полярные свойства и разветвленность определяют адсорбцию на поверхности металлов и эффективность ингибирующего действия. По этой причине также используются производные ацетиленовых соединений, которые содержат адсорбционно-активные группы [14].

По экспериментальным данным [15] доказано, что пропаргиловый спирт менее эффективен, чем пропаргиламин, но наибольшую эффективную проявляет пропаргиловый эфир.

При введении объемного заместителя в α -положение относительно тройной связи, происходит экранирование последней, что вызывает снижение ингибирующей защиты.

Для металлов подгруппы железа имеются вакансии на d-оболочке, что приводит к заполнению данных вакансий. При адсорбции непредельных органических соединений образуются π -комплексы, в результате переноса электронов к металлу [16].

Стабилизация ацетиленовых комплексов происходит за счет π -связей, а также может происходить за счет водородных связей. Адсорбция непредельных органических соединений на металле осуществляется посредством донорно-акцепторных взаимодействий, а также при переходе электронов π -связей на свободные орбитали корродируемого металла.

Также существенную роль играет переход электронов на вакантные орбитали двойной или тройной связи. Механизм защитного действия ацетиленовых и этиленовых соединений можно описать следующим способом.

Поверхностная активность непредельных органических ингибиторов обусловлено наличием π -связей. Механизм адсорбции будет представлен специфическим хемосорбционным взаимодействием. Слой поверхностно-активного вещества будет тормозить коррозионный процесс. Химическое превращение ингибитора обусловлено строением непредельных соединений, но также оно может и не наблюдаться [17].

При сопряжении двойной связи с другими π -связями наблюдаются достаточно сложные адсорбционные процессы. При этом поверхность корродируемого металла полностью блокируется и ингибирующая защита достаточно велика. При наличии тройной связи в середине молекулы создаются только адсорбционные слои. Также возможны химические превращения, в которых образуются плохо растворимые продукты.

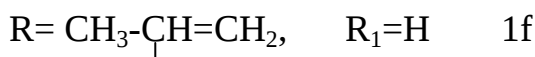
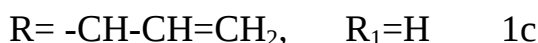
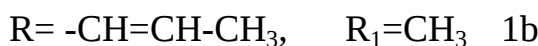
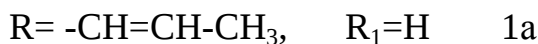
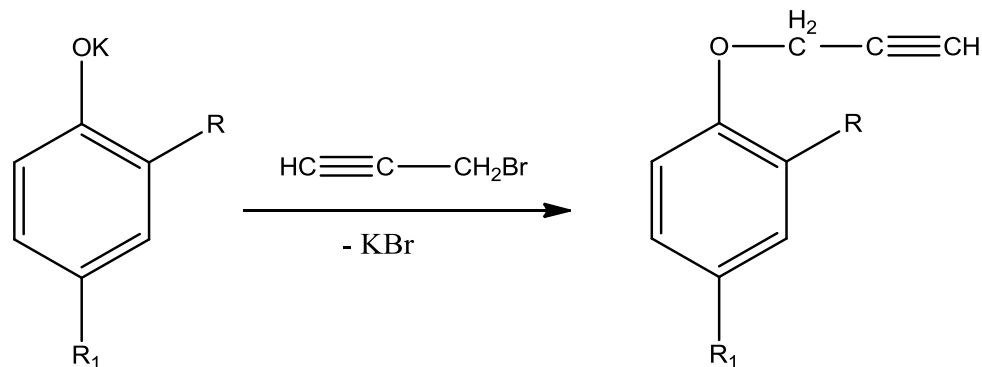
Для этиленовых соединений такие глубокие превращения не наблюдаются. При адсорбции таких соединений образуются только адсорбционные защитные слои [18]. В связи с этим ацетиленовые соединения проявляют себя более эффективными ингибиторами коррозии, чем этиленовые.

Соединения, которые содержат одновременно ацетиленовую и этиленовую связи, обладают антимикробными и адсорбционными свойствами. Это обусловлено присутствием достаточно подвижных π -электронов, которые облегчают адсорбцию данных веществ на поверхности металла.

В статье [19] приведены сведения о новых ингибиторах коррозии, которые содержат тройную и двойную связь, исходным соединением которых являются алкенилфенолы. В качестве исходных соединений. В качестве исходных соединений для синтеза производных алкенилфенолов

использовались 2-пропенил-4-метилфенол, 4-изопропенилфенол, 2-пропенил- и 2-аллилфенол и пропаргилбромид. В качестве растворителя использовали водный и спиртовой раствор щелочи.

Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Наиболее высокими защитными свойствами обладают соединения типа 1a и 1b. При этом эффективность зависит от концентрации, чем меньше концентрация, тем меньше эффективность.

Ингибирующая эффективность соединений 1c и 1d немного меньше, чем у 1a и 1b. А соединения 1f содержит изопропенильную группу и по своим свойствам схоже с первыми двумя соединениями.

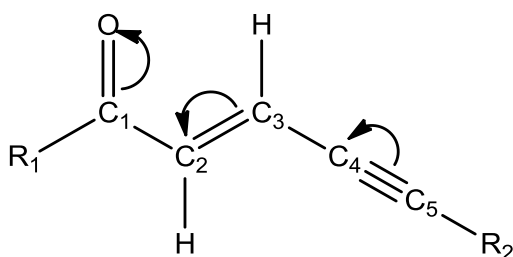
По результатам электрохимическим и гравиметрических исследований показано, что синтезированные соединения, содержащие одновременно ацетиленовую и этиленовую связи могут применяться как ингибиторы коррозии.

1.5 Строение винилацетиленовых кетонов

Винилацетиленовые кетоны с ароматической системой представляют собой очень интересный класс органических соединений. В данных соединениях присутствуют двойная и тройная связь и имеется карбонильная

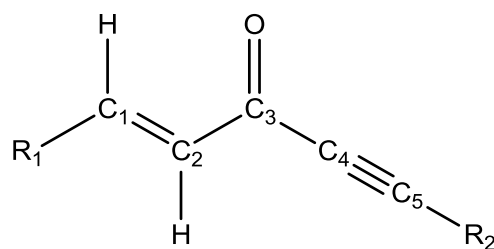
группа. Тем самым, винилацетиленовые кетоны являются очень реакционноспособными веществами и являются исходными соединениями для многочисленных синтезов [20].

Для винилацетиленовых кетонов может быть три вида расположения карбонильной группы, а также двойной, тройной связи, которые соответствуют пентен-2-ин-4-ону-1 (ВАК-1), пентен-1-ин-4-ону-3 (ВАК-3) и пентен-1-ин-3-ону-5 (ВАК-5):



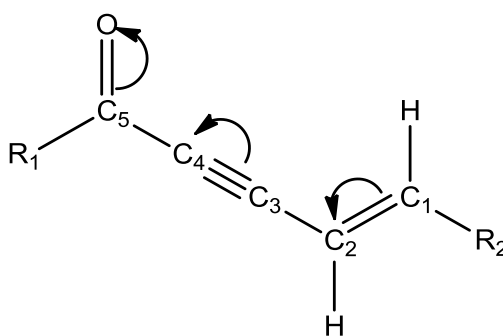
пентен-2-ин-4-он-1 (ВАК-1)

2



пентен-1-ин-4-он-3 (ВАК-3)

3



пентен-1-ин-3-он-5 (ВАК-5)

4

Свойства и реакционная способность 1,5-дизамещенных пентенионов определяются разным сочетанием структурных фрагментов. Согласно литературным данным [21], основность винилацетиленовых кетонов увеличивается в следующем порядке: ВАК-3 > ВАК-5 > ВАК-1.

Электроноакцепторные заместители, введенные в ароматические ядра, снижают основность ВАК-3. Молекулы ВАК-1, ВАК-3, ВАК-5 имеют практически одинаковый дипольный момент (4.23, 4.21 и 4.22 Д) [22].

Е-конфигурация характерна для геометрии двойной связи, таких молекул, как ВАК-1 и ВАК-3. Данная конфигурация характерна для всех

этиленовых кетонов, которые получают кротоновой конденсацией. Строение соединений структур пентен-2-ин-4-ону-1 и пентен-1-ин-3-ону-5, исследовано в малой степени. Достоверно говорить о строении ряда ВАК-1 не предоставляется возможным, так как в литературных источниках приведены достаточно малые сведения по спектральным данным [23 - 25]. Для винилацетиленовых кетонов наиболее предпочтительными являются Ad_N -процессы. В данных процессах происходит взаимодействие с такими активными группами, как $-NH$, $-SH$, $-OH$ и др.

Три взаимно-сопряженных реакционных центра характерны для 1,5-дизамещенных пентенионов. Химические свойства изменяются в зависимости от расположения данных центров и присутствия заместителей.

Нуклеофильные агенты атакуют тройную связь, но есть случаи, когда активность данной связи меньше или равна активности двойной. В данной работе рассматриваются винилацетиленовые кетоны ароматического ряда, которые вызывают максимальный интерес. Распределение электронной плотности можно смещать при изменении заместителей в арильных кольцах.

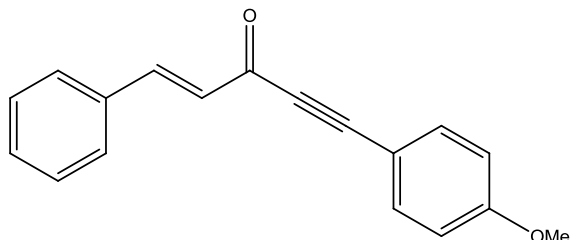
Авторами статьи [26, 27] установлено, что электронные эффекты заместителей передаются слабее тройной связью в молекулах строения пентен-1-ин-4-ону-3, чем двойной связью.

1,5-дизамещенные пентенионы ароматического ряда представляют собой активные электрофилы в реакции нуклеофильного присоединения.

Активность ВАК-3 значительно зависит от заместителей, находящиеся в арильных кольцах. Данная закономерность представляет собой следующую зависимость: электронодонорные заместители увеличивают скорость реакции, в то время как электроноакцепторные, наоборот, уменьшают в сравнении с незамещенными.

Наиболее изученными реакциями ВАК-3 являются реакции с первичными, вторичными аминами, а также используются для синтеза 2,4-дизамещенных 1,5-бензодиазепинов. Соединения структуры пентен-2-ин-4-ону-1, как исходного реагента для подобных синтезов, являются менее

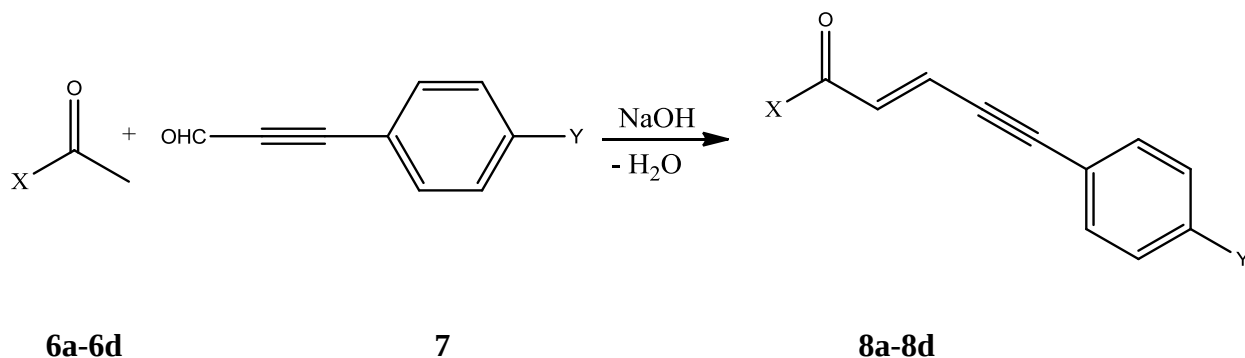
изученными. Наиболее выраженными противогрибковыми свойствами обладают ВАК-3, которые содержат метокси-группу. Согласно литературным данным [28] соединения структуры пентен-2-ин-4-он-1 и пентен-1-ин-3-он-5 данным свойствам обладают в меньшей степени.



1-фенил-5-(4-метоксифенил)пентен-1-ин-4-он-3

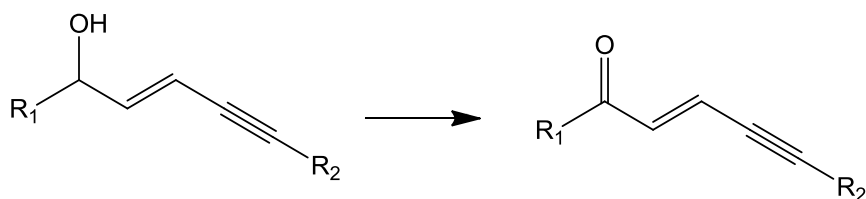
5

Синтез соединений общей формулы пентен-2-ин-4-он-1 по большинству методов происходит из соединений, которые содержат карбонильную группу и соединений содержащий ацетиленовый фрагмент. Конденсация ВАК-1 происходит по Кляйзену-Шмидту.

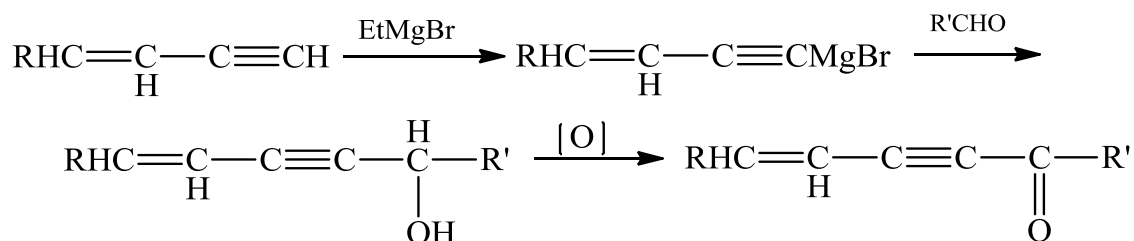


где Y= H; 4-CH₃C₆H₄ (**8a**), 4-CH₃OC₆H₄ (**8b**), 4-ClC₆H₄ (**8c**), 4-BrC₆H₄ (**8d**).

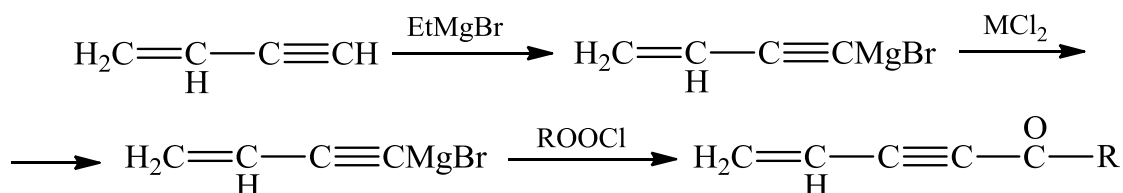
Также к наиболее распространенному методу относятся окисление спиртов, которые соответствуют винилацетиленовым кетонам.



Выбор окислителя в значительной степени зависит от присутствия кратных связей. Наиболее приемлемым в использовании является двуокись марганца [29], выход при этом не больше 80%. Данный метод также используют для получения соединений общей структуры пентен-1-ин-4-он-3.

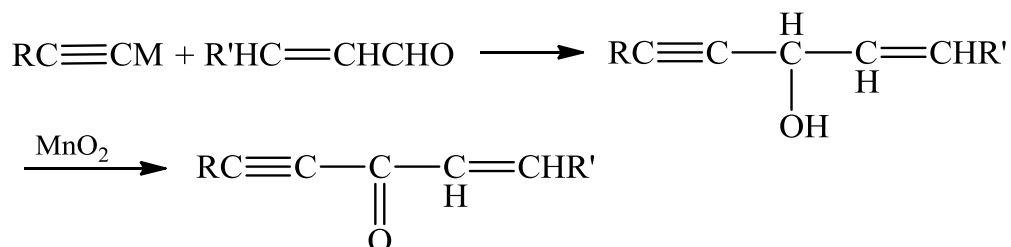


Исходными соединениями для синтеза ВАК-5 являются вторичные винилацетиленовые карбинолы, которые могут быть получены из винилацетилена или альдегидов. Также соединения, общей структуры пентен-1-ин-3-он-5, могут быть получены по одностадийному механизму:



Соединения типа пентен-1-ин-4-он-3 получают разными способами, наиболее эффективный метод - этинилирование олефиновых кислот с помощью ацетиленидов металлов.

Синтез в две стадии также характерен для данных соединений. На первой стадии получают вторичные карбинолы, которые в дальнейшем окисляются оксидом марганца. В качестве растворителя применяют органические вещества, реакция идет на холоде или при небольшом нагреве.



1.6 Электрохимические методы исследования ингибиторов коррозии

Первой и обязательной стадией защитного действия органического ингибитора является адсорбция данного соединения на поверхности металла, которого следует защитить от коррозии.

Существует разница потенциалов между анодными и катодными участками при ингибировании поверхности металла, тем самым протекает электрический ток. Данный ток называют коррозионным. Количество прокорродировавшего металла равно количеству коррозионного тока [30, 31].

Потенциалы анодных и катодных участков изменяются в процессе электрохимической коррозии, следовательно, происходит поляризация, в результате которой потенциалы анода и катода сближаются и уменьшается коррозионный ток.

Для определения эффективности ингибиторов используют следующие методы:

1. Гравиметрическое коррозионное испытание.
2. Поляризационные измерения.
3. Изучение диффузии водорода через стальную мембрану.
4. Импедансметрия на переменном токе.

1.6.1. Гравиметрический метод определения ингибирующей активности.

Гравиметрический метод служит для измерения скорости коррозии по уменьшению массы исходных образцов. С помощью данного метода определяют скорость коррозии (K), а также рассчитываются коррозионные потери, которые относятся к опыту коррозии в растворе без ингибитора [32].

$$K = \frac{m_1 - m_2 * 10000}{S * \tau_1} \frac{\text{г}}{\text{м}^2} * \text{сут} \quad (9)$$

$$X = \frac{K_{\text{инг}}}{K_0} * 100 \quad (10)$$

$$Z = 100 - X, \% \quad (11)$$

где: m_1 - масса пластинки из металла до выдержки, г;

m_2 - масса пластинки после воздействия ингибитора.

1.6.2 Электрохимические исследования эффективности ингибитора.

Электрохимический метод основан на получении поляризационных кривых системой потенциостат-гальваностат, в котором встроен частотный анализатор. Происходит расчет Тафелевых коэффициентов, с помощью которых определяется механизм действия ингибиторов. Скорость коррозии металла определяется с помощью экстраполяции Тафелевых участков на потенциал коррозии E_{corr} . Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения [33 - 34].

Ток зависит от перенапряжения по следующему уравнению:

$$i = i_0 \left[\exp \left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) + \exp \left(-\frac{(1-\alpha_c) n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (12)$$

где: α_c - коэффициент переноса при катодном процессе; i_0 - обменная плотность тока; F - значение Фарадея; n - число электронов, участвующих в реакции.

Данное уравнение будет переписано в виде уравнения для прямой, которое легче использовать даже при маленьких перенапряжениях:

$$\ln \frac{i}{1 - \exp \left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right)} = \ln i_0 + \frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \quad (13)$$

Для изучения кинетики анодных и катодных процессов применяется потенциодинамический метод. Он нашел большее практическое применение. Метод заключается в снятии и анализе поляризационных кривых и устанавливает зависимости силы поляризующего тока от потенциала.

Потенциодинамические кривые строят по зависимости потенциала от плотности тока. При соответствии значений потенциала и силы тока происходит построение кривых, которые отражают зависимость потенциала

от плотности тока. Данные кривые соответствуют анодной и катодной поляризации [35].

При построении поляризационных кривых преследуются различные цели для изучения коррозии. Одна из которых является изучение кинетики электрохимических процессов, нахождение оптимального значения защитного тока, изучение пассивности корродируемых металлов.

Гальваностатический и потенциостатический методы также применяются для исследования коррозии. Главное отличие данных методов является определение поляризационных кривых. Гальваностатическую кривую получают с помощью фиксирования потенциала при постоянной плотности тока электрода. Потенциостатическую кривую получают по обратной зависимости, фиксируют плотность тока при постоянном значении потенциала [36 - 37].

Для снятия поляризационных кривых используются потенциостаты. Главным достоинством данных аппаратов является высокая точность, относительная недороговизна и простая схема.

Один из наиболее эффективных методов является импедансная спектроскопия. Она основана на вычислении электрохимического импеданса. Практическое значение имеет сигнал на синусоидальное возмущение. Метод работает при небольшой амплитуде (несколько мВ) и достаточно большом диапазоне частот. Импедансная спектроскопия позволяет выяснить адсорбционное поведение ингибиторов, а также изучить кинетику и механизм поведения металлов при коррозии, при этом, не нарушив поверхность раздела фаз металл-раствор [38 - 39].

Эквивалентная схема позволяет провести количественный анализ в зависимости частот.

На рисунке 1 представлены эквивалентные схемы для электрохимических систем. Данные модели относятся к самым простым. Электрохимические реакции могут протекать по нескольким стадиям или параллельно протекающим реакциям [40]. Для таких систем характерно

построение наиболее сложных схем. Но есть общее свойство характерное для всех схем: эквивалентная схема представлена в виде последовательности соединения емкости двойного электрического слоя и сопротивления. Основные различия схем состоят в элементах, которые параллельны электрической емкости двойного слоя.

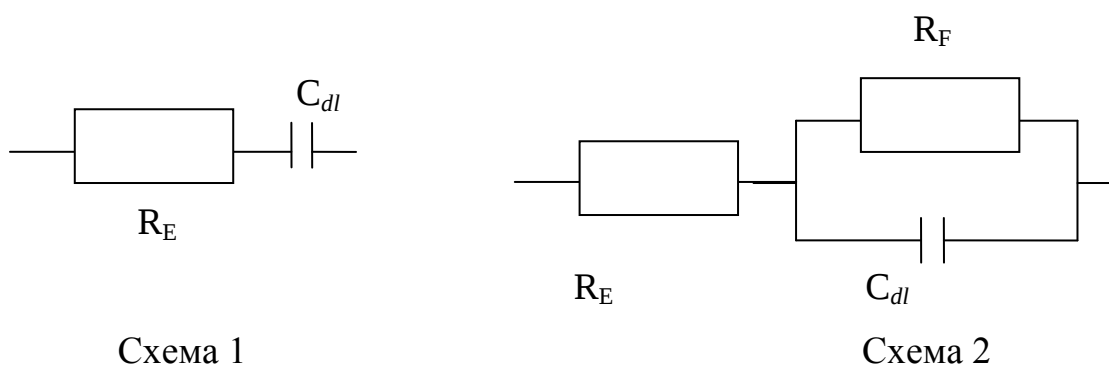


Рисунок 1.1– Эквивалентные схемы электрода

Электрохимические схемы предоставляют данные об изменении абсолютного значения импеданса при разных частотах переменного тока.

Емкость двойного электрического слоя C_{dl} , омическое сопротивление электролита R_E и сопротивление фарадеевского процесса R_F являются неотъемлемыми элементами эквивалентных схем.

Схема 1 является самой элементарной и имеет разницу с экспериментальными данными при частотах, которые близки к нулю. Следовательно значение импеданса увеличивается без ограничения при уменьшении частоты [41].

1.6.3 Методы определения поверхностного натяжения.

Появление раздела фаз обусловлено взаимодействием молекул жидкости с газом. Для раздела жидкость-газ с наибольшей точностью и легкостью можно определить поверхностное натяжение. Согласно литературным данным есть большое количество методов для определения данного параметра [42].

Для одного и того же раствора могут быть пригодны разные методы. Но следует отметить, что результаты могут значительно различаться. Чтобы выбрать правильный метод определения необходимо учесть кинетику равновесных величин поверхностного натяжения.

Диффузия поверхностно-активных веществ протекает очень медленно и равновесная концентрация на поверхности не может установиться за небольшой промежуток времени. Из этого следует, что молекулы не могут правильно принять форму в поверхностном слое.

К статическим следует отнести следующие методы [43]:

1. Метод отрыва кольца, также известный как метод дью Нуи.

В данном методе измеряется максимальное давление при отрыве кольца с известной длиной смачивания. В результате данного метода происходит истончение пленки жидкости и происходит отрыв кольца.

2. Метод пластинки.

Это универсальный метод для определения поверхностного натяжения при достаточно большом времени испытания. Пластина подвешена в вертикальном положении и измеряется усилие, которое возникает при смачивании пластины.

3. Метод вращающейся капли.

Позволяет устанавливать значения даже при низких величинах межфазного натяжения. Данный метод применим для поверхности раздела фаз жидкость-жидкость.

4. Метод падающей капли.

При повышенной температуре и давлении используется именно данный метод. Возможно определение геометрии капли.

К динамическим методам относятся [44]:

1. Метод Ребиндера.

При увеличении давления в пузырьке он будет увеличиваться до достижения предельного давления, которое пропорционально поверхностному натяжению.

1.7 Квантово - химическое определение параметров ингибиторов

Для определения молекулярного строения, толкования реакционной способности и электронной структуры органических соединений и используются квантово-химические методы [45].

Исследования коррозионных процессов и ингибирующей эффективности органических соединений происходят очень активно. Было доказано, что действие ингибиторов зависит от электронных свойств, а также от определенных физико-химических параметров. Они определены стерическими факторами, природой и свойствами функциональных групп, а также электронной плотностью, которая находится на атомах донора [46 - 48].

Несмотря на все экспериментальные методы исследования молекулярное моделирование является неотъемлемой частью и имеет достаточно большую роль в химии. Оно позволяет предоставить такие теоретические значения и результаты, которые трудно получить или требуют достаточно больших денежных затрат при экспериментальных методах. Основными задачами квантово-химических расчетов является установление строения молекул или механизма химических реакций.

Молекулярное моделирование представляет собой совокупность квантовой теории и молекулярной механики. Квантово-химические расчеты базируются на решении уравнений, которые позволяют сделать вывод о строении системы, а также изменениях, которые не протекают под действием химических воздействий. Для квантово-химических расчетов используется такая программа, как GAMESS [49 - 50]. В ней представлены следующие возможности:

- 1) Молекулярные волновые функции возможно рассчитать с помощью методов самосогласованного поля. Чаще всего используются такие приближения, как UHF и RHF.
- 2) Возможно учитывание энергии электронных корреляций.

- 3) Использование полуэмпирических методов, таких как PM3, MNDO и AM1.
- 4) Оптимизация геометрии происходит автоматически, а также возможно исследование состояний с таким же градиентом.
- 5) Могут быть выполнены расчеты частот ИК.
- 6) Вычисление дипольного момента электронной спиновой плотности электрохимического потенциала, а также заселенность по Малликену.
- 7) Способность смоделировать влияние растворителя на соединение.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Электрохимические исследования ингибирующей активности

Для определения ингибирующей активности исследуемых веществ были проведены следующие методы:

1. Импедансметрия на переменном токе.
2. Потенциодинамические методы исследования при высоких (± 200 мВ) и средних (± 50 мВ) перенапряжениях на границе металл – раствор.
3. Вычисления эффективности коррозионной защиты на основе данных годографа импеданса и на основе потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях.

Измерение импеданса используется для изучения ингибиторов коррозии и механизме их действие. Этот метод является особенно информативным и предоставляет данные об эквивалентной схеме процесса коррозии и сопротивлении коррозии.

Значение эффективности ингибитора вычисляют с помощью отождествления экспериментальной величины R_F с сопротивлением процесса коррозии:

$$Z = \frac{R_{инг} - R}{R_{инг}}, \quad (14)$$

где R – сопротивление процесса коррозии в среде без ингибитора, $R_{инг}$ – сопротивление процесса коррозии в среде в присутствии ингибитора.

Для определения типа ингибитора: анодного, катодного или смешанного, а также установления величины сдвига стационарного потенциала используются потенциодинамические методы исследования при высоких перенапряжениях.

При средних перенапряжениях можно определить токи коррозии с достаточно высокой точностью, что нельзя осуществить при высоких перенапряжениях.

Эффективность коррозионной защиты определяют с помощью токов коррозии, которые определяют в точке пересечения с осью ординат, который находится в логарифмическом виде.

$$Z\% = \frac{i_0 - i}{i_0} * 100\%, \quad (15)$$

где $Z\%$ – эффективность защитного действия, %.

i_0 – коррозионный ток в чистой кислоте, мА

i_i – коррозионный ток в растворе в присутствии ингибитора исследуемой концентрации, мА

1) Результаты электрохимических исследований 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

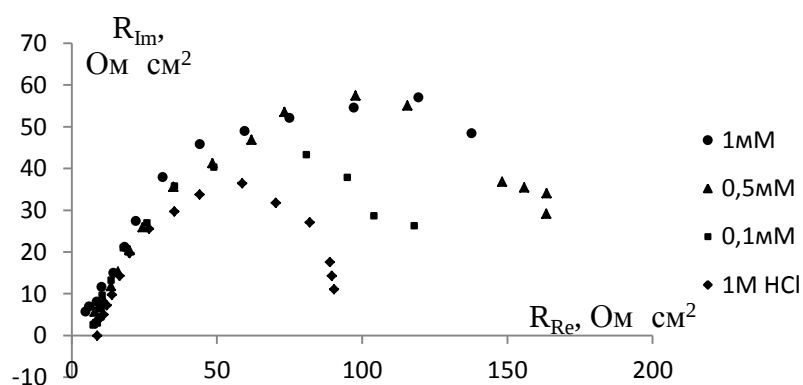


Рисунок 2.1 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

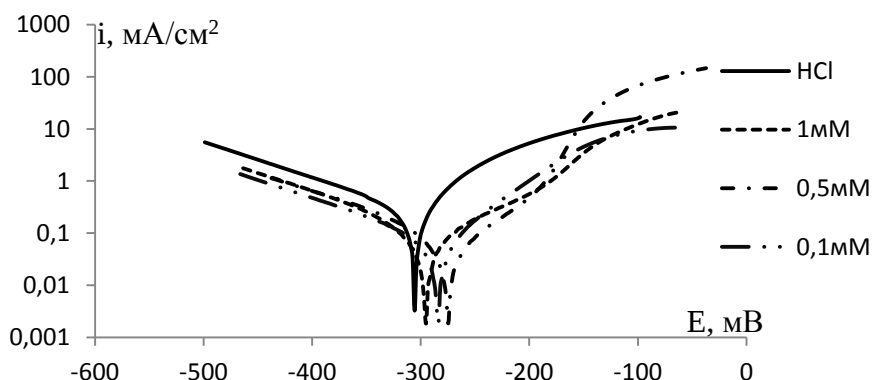


Рисунок 2.2 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

Преобразуем уравнение Тафеля для прямой:

$$\ln \frac{i[\text{мА/см}^2]}{1 - \exp - \frac{zF}{RT} * (E - E_{\text{corr}})}$$

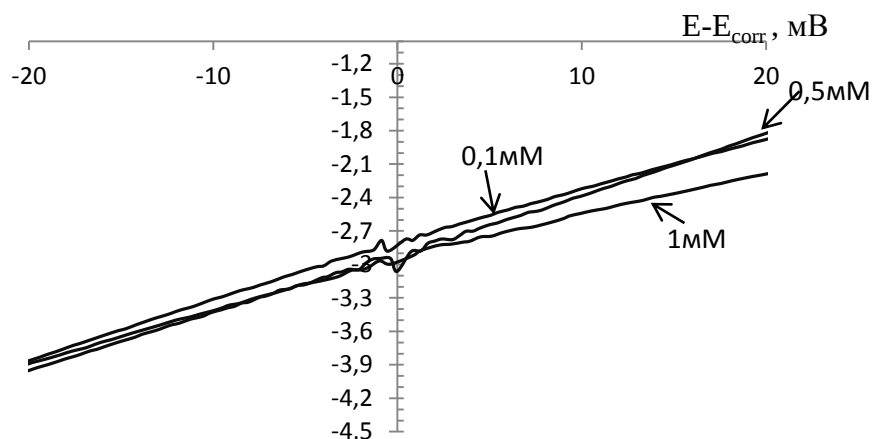


Рисунок 2.3 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 1 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
1мМ	0,12	1	60	66,6
0,5мМ	0,12	7	60	-133,3
0,1мМ	0,08	4	73,3	-33,3

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,05234}{0,2466} * 100\% = 78,77\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,05502}{0,2466} * 100\% = 77,67\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,07427}{0,2466} * 100\% = 69,88\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{179,51 - 91,38}{179,51} * 100\% = 49,09\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{167,14 - 91,38}{167,14} * 100\% = 45,33\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{167,12 - 91,38}{167,12} * 100\% = 45,31\%$$

Для данного соединения характерен катодный механизм торможения коррозии. Эти данные были определены с помощью экстраполяции при высоких перенапряжениях. Установлено, что с повышением концентрации эффективность защиты данного соединения возрастает. Для данного соединения характерно наиболее выраженная поверхностная активность и эффективность защиты.

2) Результаты электрохимических исследований 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

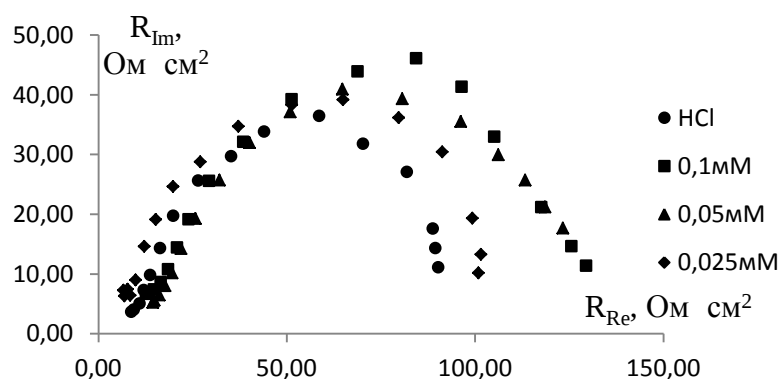


Рисунок 2.4 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

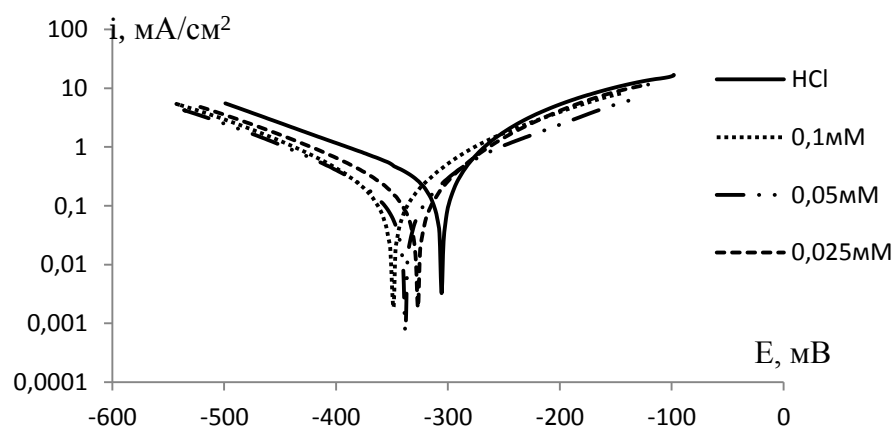


Рисунок 2.5 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

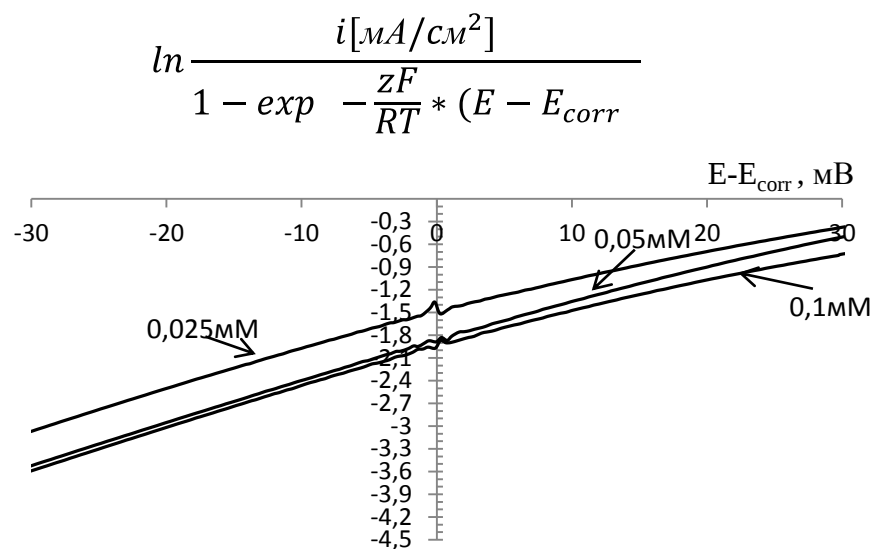


Рисунок 2.6 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 2 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
0,1мМ	0,29	0,6	23,3	80
0,05мМ	0,2	0,28	33,3	90,6
0,025мМ	0,26	1,1	13,3	63,3

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,14227}{0,2466} * 100\% = 42,30\%$$

$$Z_{0,05\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,14957}{0,2466} * 100\% = 39,34\%$$

$$Z_{0,025\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,22313}{0,2466} * 100\% = 9,51\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(0,1\text{мМ}) = \frac{121,94 - 91,38}{121,94} * 100\% = 25,06\%$$

$$Z(0,05\text{мМ}) = \frac{119,37 - 91,38}{119,37} * 100\% = 23,45\%$$

$$Z_{0,025\text{мМ}} = \frac{167,12 - 91,38}{167,12} * 100\% = 9,08\%$$

Несмотря на сдвиг стационарного потенциала в катодную сторону, наибольшее замедление идет для анодной реакции, и 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он является преимущественно ингибитором анодного типа.

3) Результаты электрохимических исследований 1-(фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он

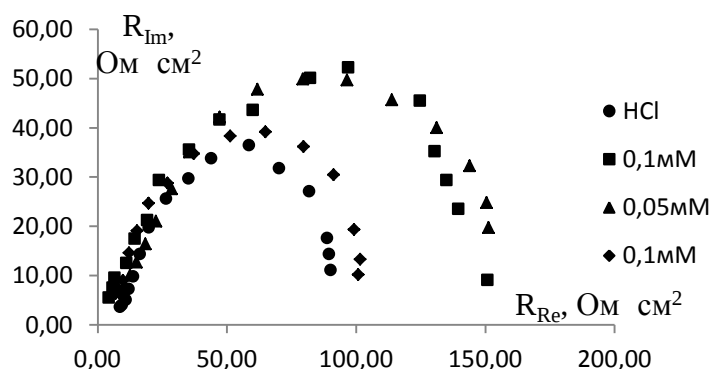


Рисунок 2.7 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он

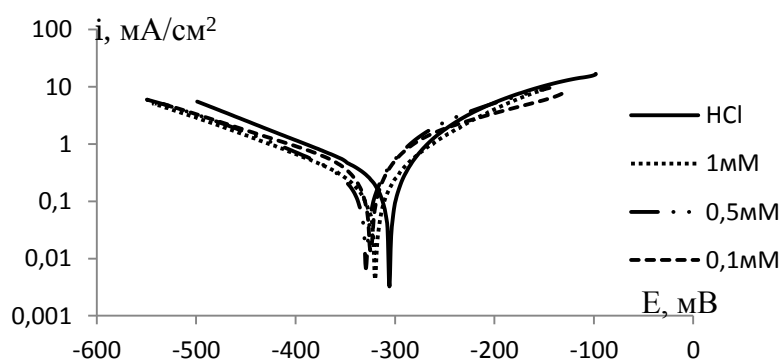


Рисунок 2.8 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

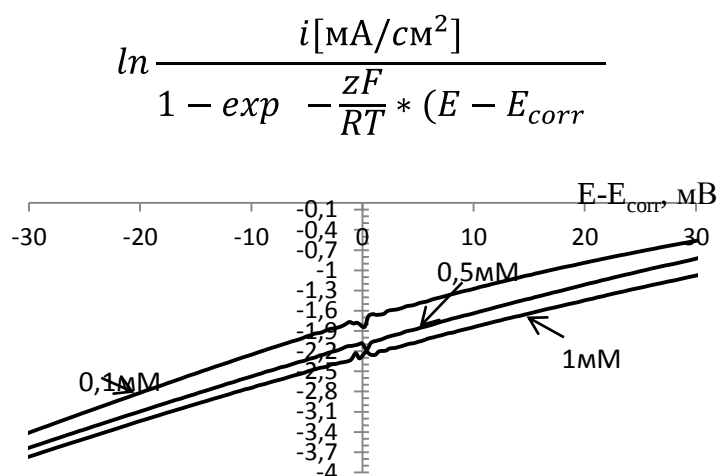


Рисунок 2.9 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 3 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
1мМ	0,25	1,1	16,6	63,3
0,5мМ	0,29	0,6	3,3	80
0,1мМ	0,29	0,9	3,3	70

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,10026}{0,2466} * 100\% = 59,34\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,12246}{0,2466} * 100\% = 50,34\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,18268}{0,2466} * 100\% = 25,81\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(0,1\text{мМ}) = \frac{169,22 - 91,38}{169,22} * 100\% = 45,99\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{161,77 - 91,38}{161,77} * 100\% = 43,51\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{142,31 - 91,38}{142,31} * 100\% = 35,79\%$$

Данное соединение проявляет себя как ингибитор анодного типа, так же характеризуется невысокой поверхностной активностью, но средними значениями эффективности защиты.

4) Результаты электрохимических исследований 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он

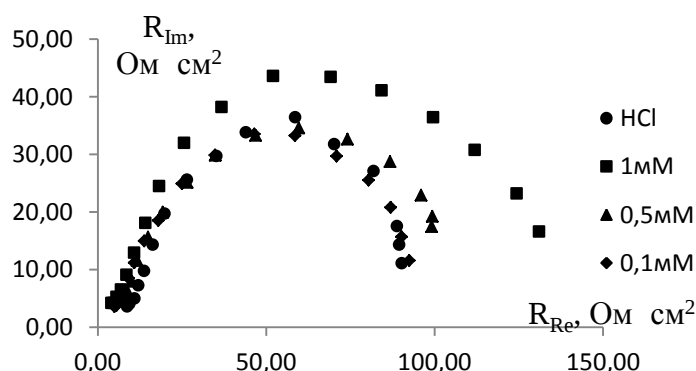


Рисунок 2.10 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он

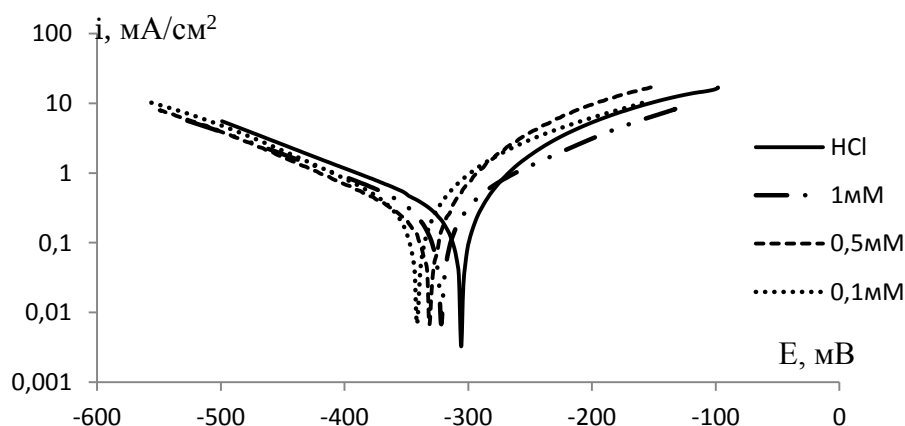


Рисунок 2.11 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

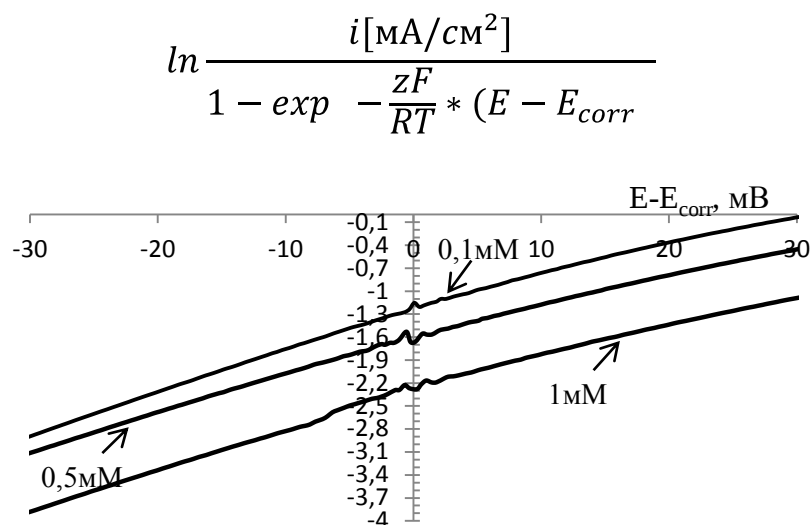


Рисунок 2.12 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 4 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он

	I_k	I_a	Z_k	Z_a
1мМ	0,28	0,6	6,6	80
0,5мМ	0,3	2	0	33,3
0,1мМ	0,3	1,1	0	63,3

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,10540}{0,2466} * 100\% = 39,34\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,22313}{0,2466} * 100\% = 22,11\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,14227}{0,2466} * 100\% = 3,92\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{132,78 - 91,38}{132,78} * 100\% = 31,18\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{106,83 - 91,38}{106,83} * 100\% = 14,46\%$$

$$Z 0,1\text{мМ} = \frac{95,10 - 91,38}{95,10} * 100\% = 3,91\%$$

Для данного соединения отмечено как влияет месторасположение заместителя, по-сравнению с предыдущим. Следует отметить, что проявляется ярко выраженный анодный механизм, особенно при малых концентрациях, чем у предыдущего соединения. При этом рассматриваемый продукт проявляет высокую эффективность только при высоких концентрациях. Другим отличием является увеличение поверхностной активности, однако она мало влияет на эффективность защиты.

5) Результаты электрохимических исследований 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

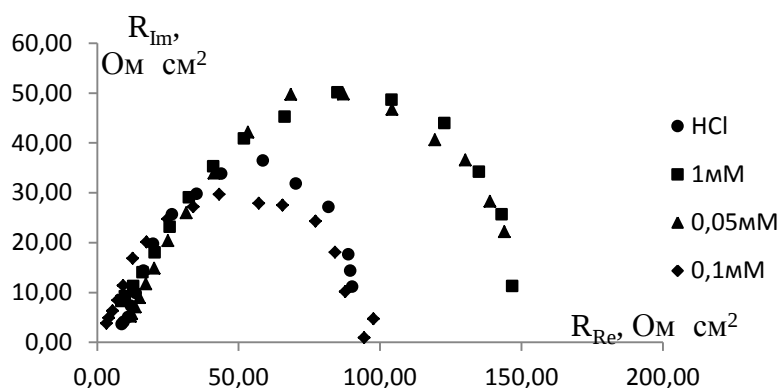


Рисунок 2.13 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(3 -бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

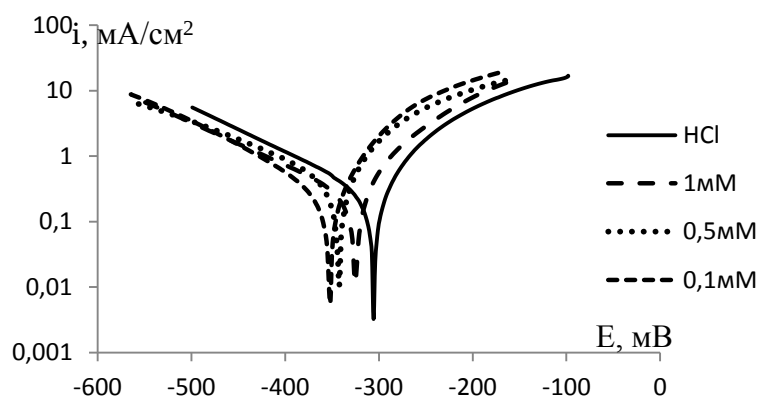


Рисунок 2.14 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

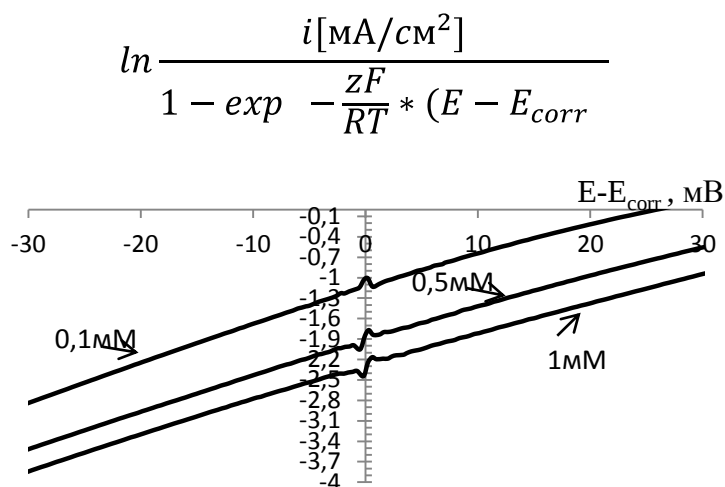


Рисунок 2.15 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 5 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
1мМ	0,33	4	30	50
0,5мМ	0,55	3,2	-83,3	20
0,1мМ	0,21	2	-10	0

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,1311}{0,2466} * 100\% = 57,26\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,2466 - 0,1054}{0,2466} * 100\% = 46,74\%$$

При концентрации ингибитора в растворе соляной кислоты 0,05мМ эффективность защитного действия не наблюдается.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{152,20 - 91,38}{152,20} * 100\% = 39,96\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{150,36 - 91,38}{150,36} * 100\% = 39,22\%$$

$$Z\ 0,1\text{мМ} = \frac{93,95 - 91,38}{93,95} * 100\% = 2,73\%$$

Соединение является выраженным ингибитором смешанного типа, и его эффективность сильно зависит от концентрации.

В связи с плохой растворимостью некоторых производных винилацетиленовых кетонов в 1М HCl, для исследования также была использована 5,5М соляная кислота. Нами было изучено поведение 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он в 20% соляной кислоте, ранее уже исследованного в 1м соляной кислот, а также соединений, которые плохо растворяются и выпадают в осадок при разбавлении раствора.

1) Результаты электрохимических исследований 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она в 20% HCl.

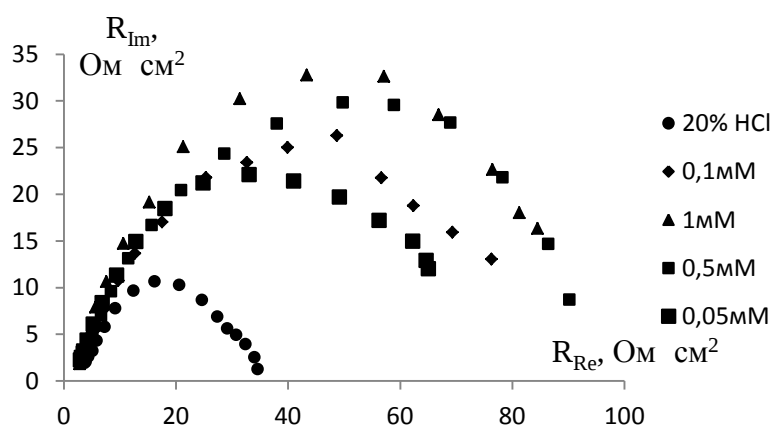


Рисунок 2.16 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она в 20% растворе соляной кислоты.

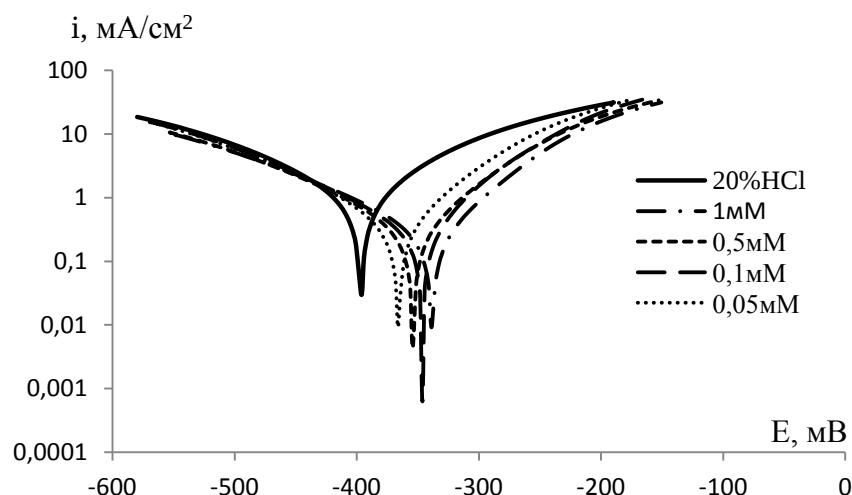


Рисунок 2.17 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ в 20% растворе соляной кислоты.

$$\ln \frac{i [\text{mA/cm}^2]}{1 - \exp - \frac{zF}{RT} * (E - E_{\text{corr}})}$$

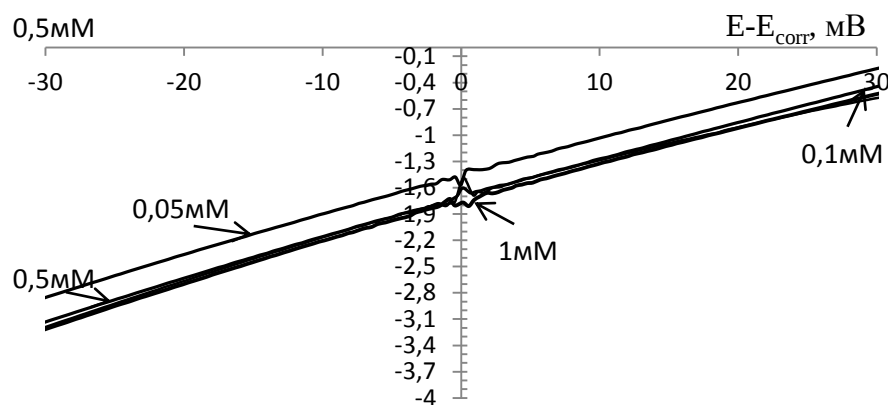


Рисунок 2.18 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ в 20% растворе соляной кислоты.

Таблица 6 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
1мМ	0,75	2,6	65,9	35
0,5мМ	0,65	2,3	70,4	42,5
0,1мМ	0,6	2,8	72,7	30
0,05мМ	0,7	2,8	68,1	30

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,16864}{0,37531} * 100\% = 55,07\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,18268}{0,37531} * 100\% = 51,32\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,18452}{0,37531} * 100\% = 50,84\%$$

$$Z_{0,05\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,23457}{0,37531} * 100\% = 37,50\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{95,24 - 30,20}{95,24} * 100\% = 68,29\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{89,71 - 30,20}{89,71} * 100\% = 66,34\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{80,32 - 30,20}{80,32} * 100\% = 62,40\%$$

$$Z_{0,05\text{мМ}} = \frac{69,60 - 30,20}{69,60} * 100\% = 56,61\%$$

Для данного соединения в 5,5 молярной соляной кислоте характерно снижение эффективности по сравнению с 1М HCl. Это связано с увеличением концентрации соляной кислоты, так как именно она является агрессивной средой для стали и уменьшает сопротивление стали к коррозии. Однако катодный механизм сохраняется, сохраняется высокая эффективность, но снижается поверхностная активность.

2) Результаты электрохимических исследований 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она

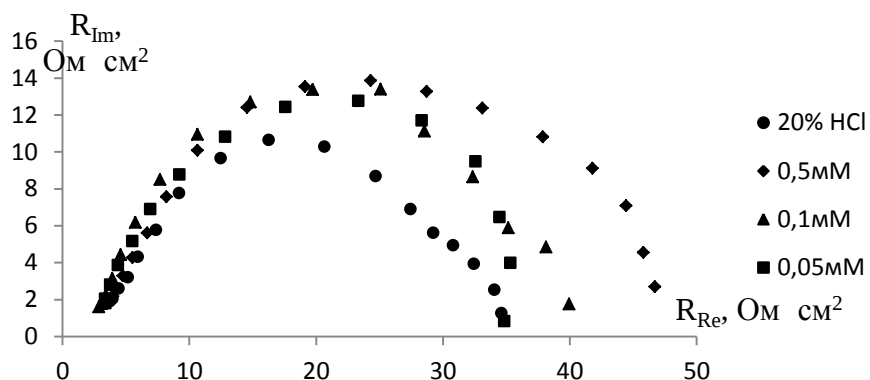


Рисунок 2.19 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она

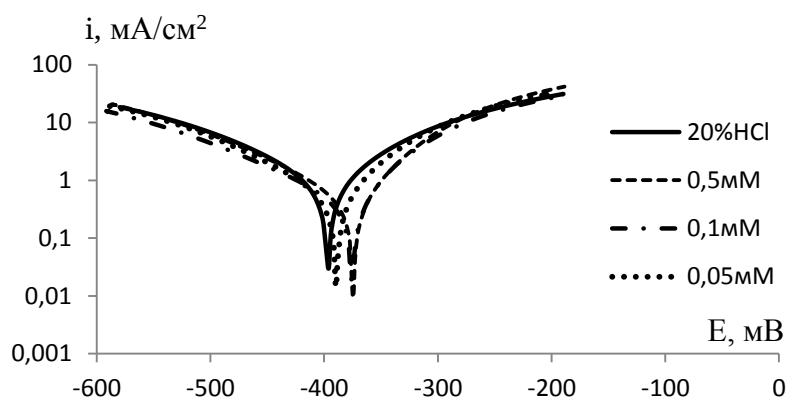


Рисунок 1.16 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

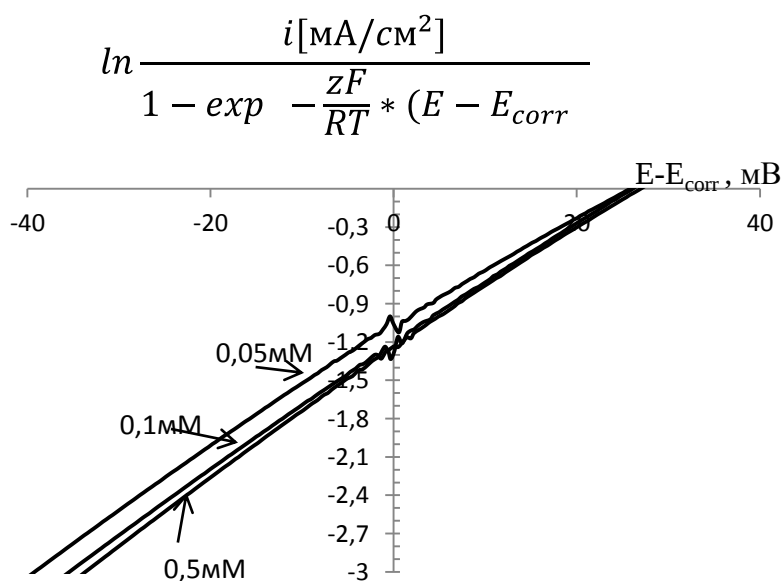


Рисунок 2.20 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Таблица 7 – эффективность защитного действия при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

	i_k	i_a	Z_k	Z_a
0,5мМ	1	4,5	54,5	-12,5
0,1мМ	0,6	4	72,7	0
0,05мМ	0,5	3,8	77,2	5

Эффективность защитного действия по данным потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях:

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,28365}{0,37531} * 100\% = 24,42\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,29229}{0,37531} * 100\% = 22,12\%$$

$$Z_{0,05\text{мМ}} = \frac{0,37531 - 0,33287}{0,37531} * 100\% = 11,31\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса:

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{45,18 - 30,20}{45,18} * 100\% = 31,18\%$$

$$Z(0,1\text{мМ}) = \frac{40,01 - 30,20}{40,01} * 100\% = 24,52\%$$

$$Z_{0,05\text{мМ}} = \frac{35,17 - 30,20}{35,17} * 100\% = 14,14\%$$

Соединение является ингибитором катодного типа. Однако эффективность в целом средняя.

3) Результаты электрохимических исследований 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

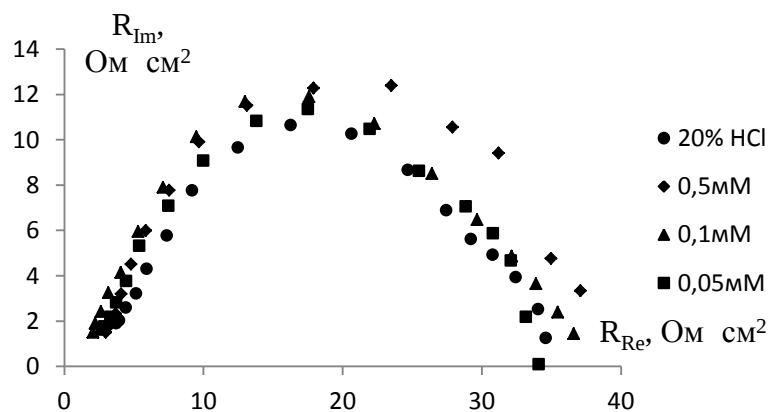


Рисунок 2.21 –Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

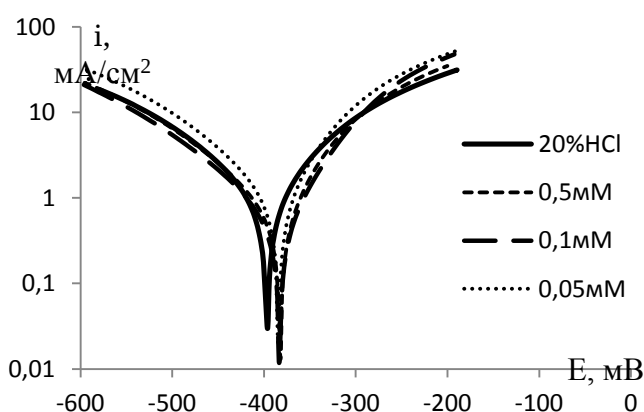


Рисунок 2.22 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

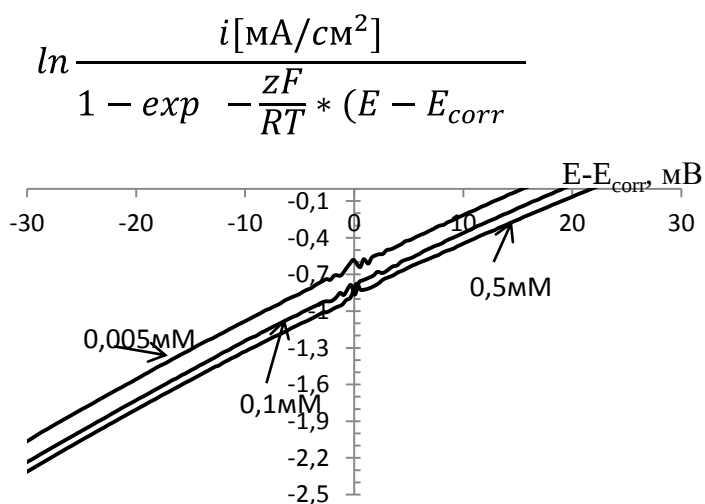


Рисунок 2.23 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Следует отметить, что согласно потенциодинамическим и ипедансным исследованиям 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он совсем не обладает защитным действием, по-сравнению с 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она.

2.2 Квантово – химические расчеты

Для каждого из рассмотренных веществ произведен расчет дипольного момента.

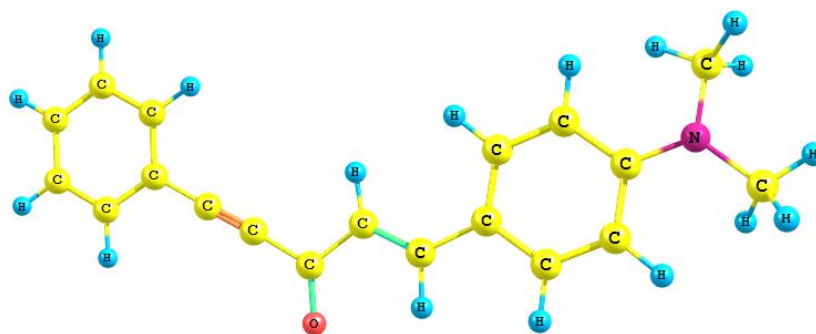
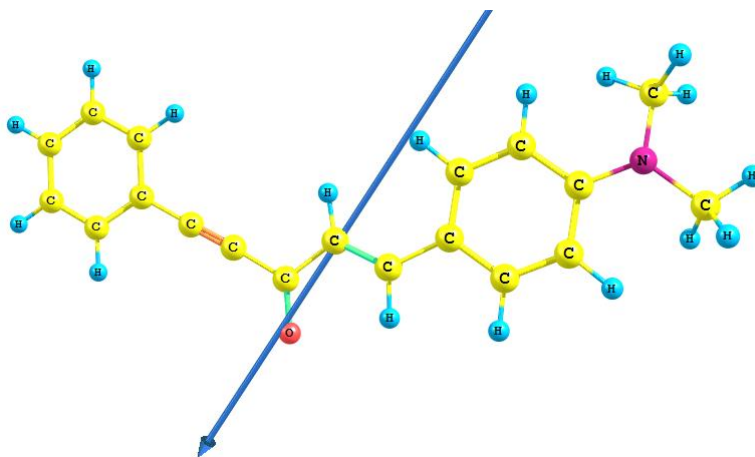


Рисунок 2.24 – Оптимизированная структура 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 5,68 Д

Рисунок 2.25 – Направление дипольного момента 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

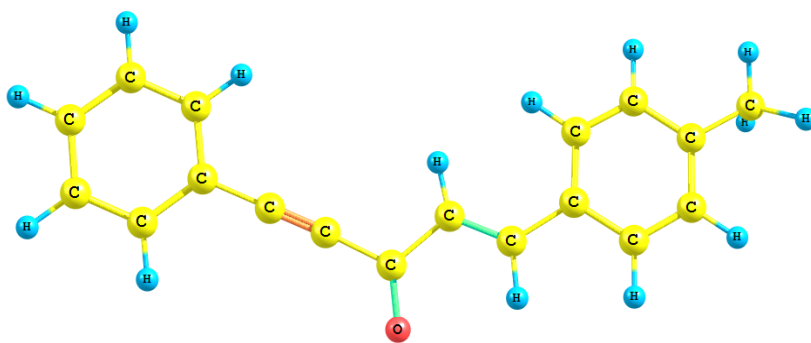
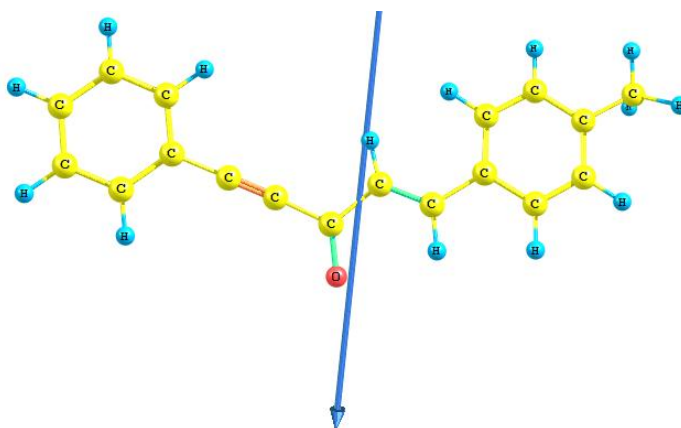


Рисунок 2.26 – Оптимизированная структура 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 4,04 Д

Рисунок 2.27 – Направление дипольного момента 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

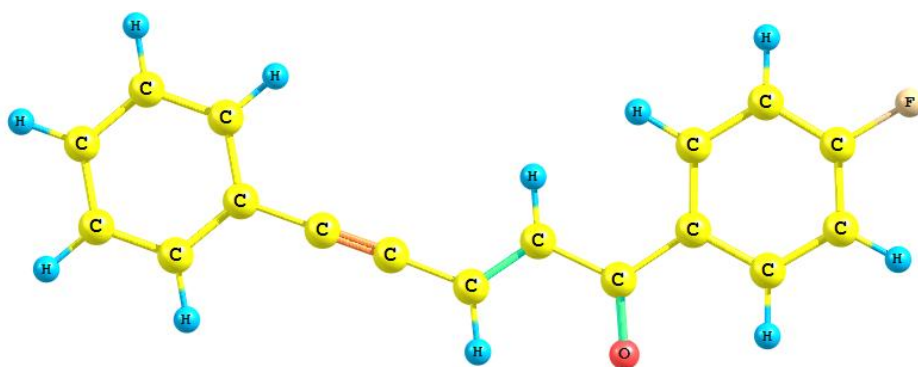
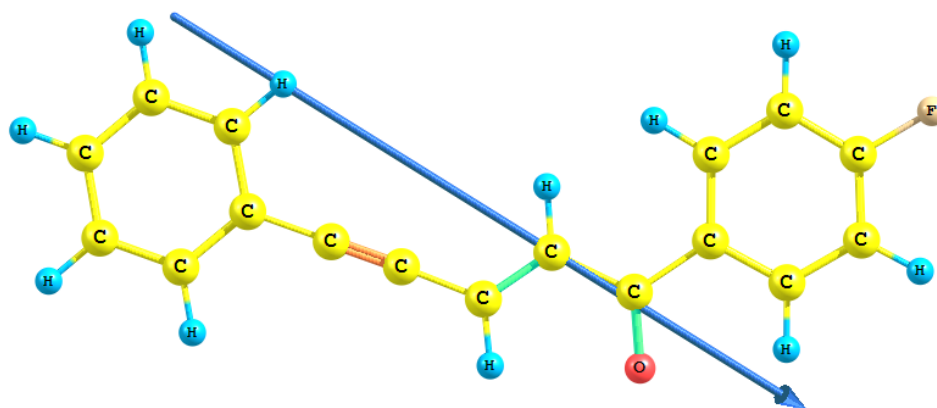


Рисунок 2.28 – Оптимизированная структура 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 4,32 Д

Рисунок 2.29 – Направление дипольного момента 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он

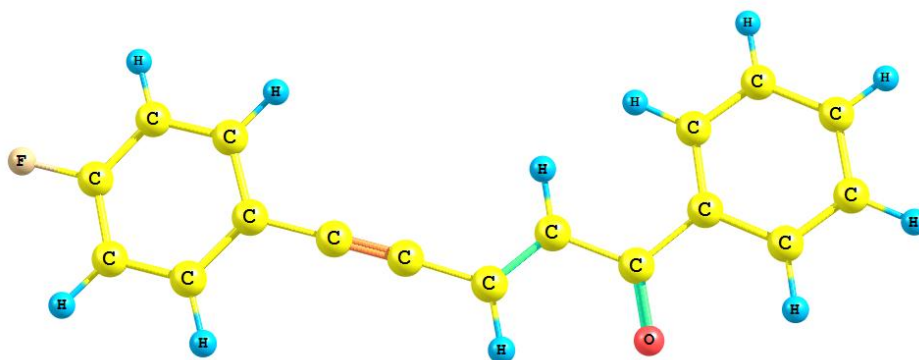
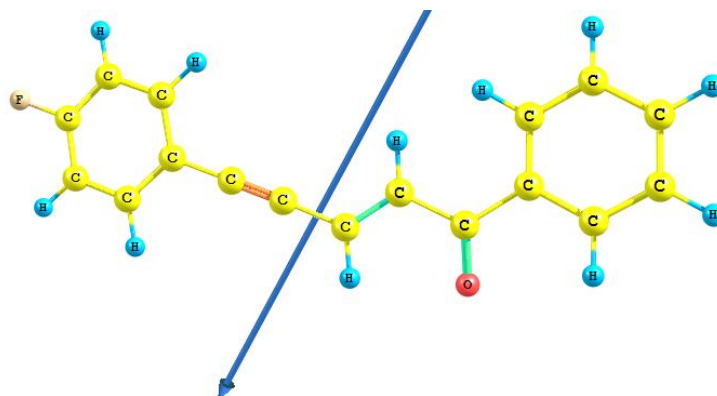


Рисунок 2.30 – Оптимизированная структура 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 3,08Д

Рисунок 2.31 – Направление дипольного момента 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он

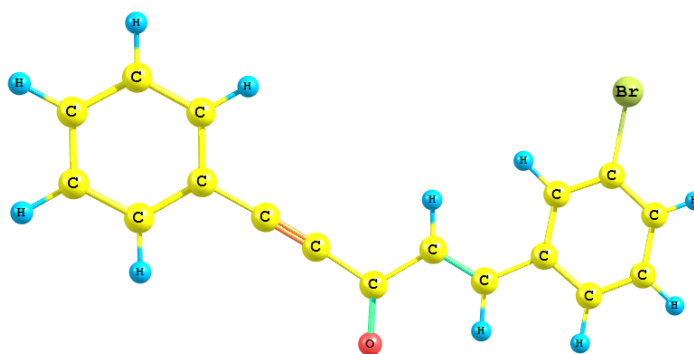
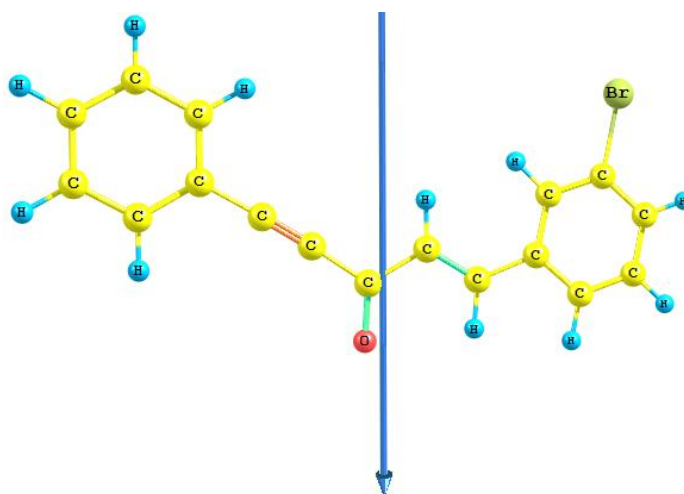


Рисунок 2.32 – Оптимизированная структура 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 1,74 Д

Рисунок 2.33 – Направление дипольного момента 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

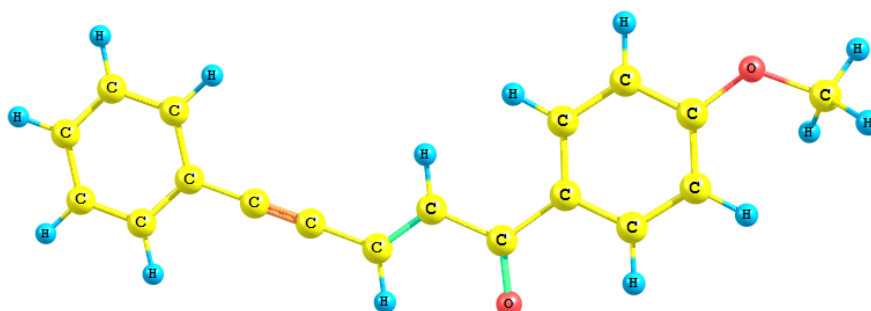
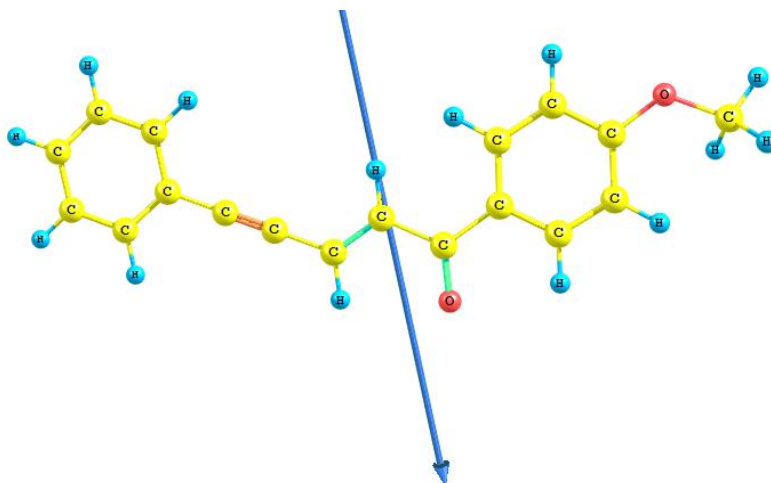


Рисунок 2.34 – Оптимизированная структура 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 3,97 Д

Рисунок 2.35 – Направление дипольного момента 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

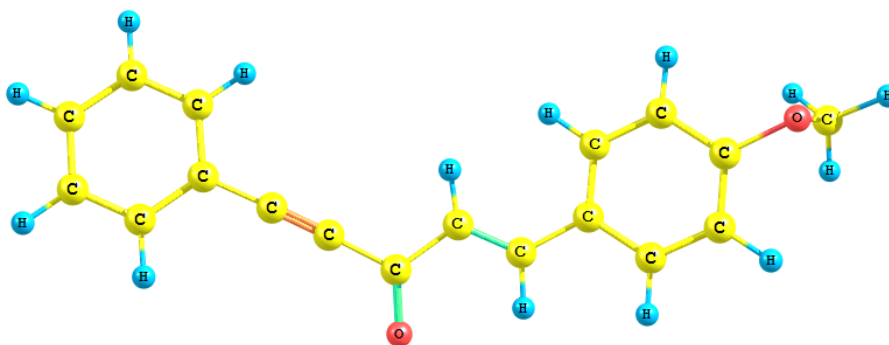
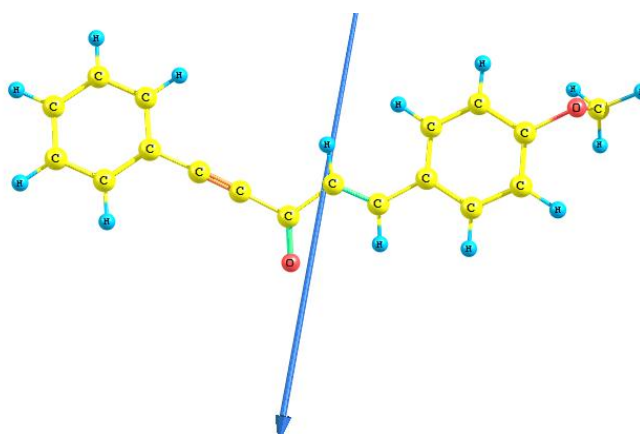


Рисунок 2.36 – Оптимизированная структура 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он по методу B3LYP/6-31G



Дипольный момент составляет 2,43 Д

Рисунок 2.37 – Направление дипольного момента 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он

Таблица 8 – зависимость адсорбционной способности соединений от дипольного момента

Соединение	Величина дипольного момента
1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	5,68 Д
1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он	4,32 Д
1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	4,04 Д
1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он	3,97 Д
1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он	3,08 Д
1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	2,43 Д
1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	1,74 Д

2.3 Исследование адсорбции на границе раствор – воздух.

Адсорбция приводит к изменению поверхностного натяжения. Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать поверхностное натяжение в зависимости от его концентрации в объеме называют поверхностной активностью.

$$g = - \frac{d\sigma}{dc} \quad c \rightarrow 0 \quad (16)$$

Поверхностную активность можно представить как отрицательный тангенс угла наклона к касательной, проведенной к кривой $\sigma = f(c)$ в точке пересечения с осью ординат. Поверхностная активность может быть положительной и отрицательной. Значение и знак ее зависят от природы растворенного вещества и растворителя.

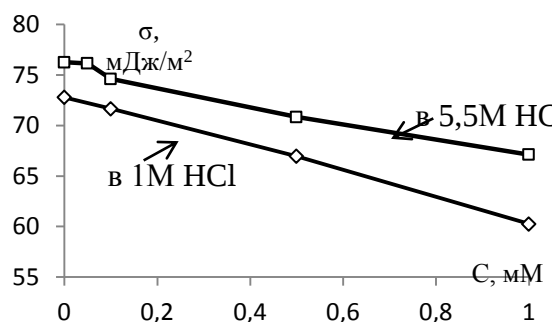


Рисунок 2.38 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он в 1М и 5,5М соляной кислоте.

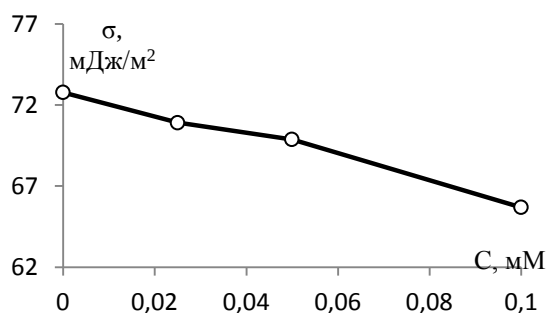


Рисунок 2.39 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он в 1М соляной кислоте.

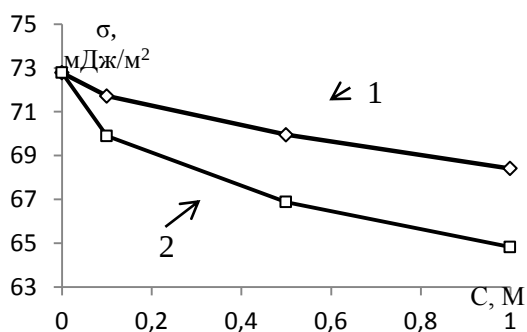


Рисунок 2.40 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она и 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-она в 1М соляной кислоте.

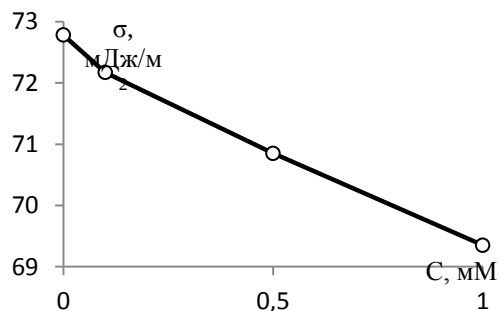


Рисунок 2.41 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1-(4-бромфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она в 1М соляной кислоте.

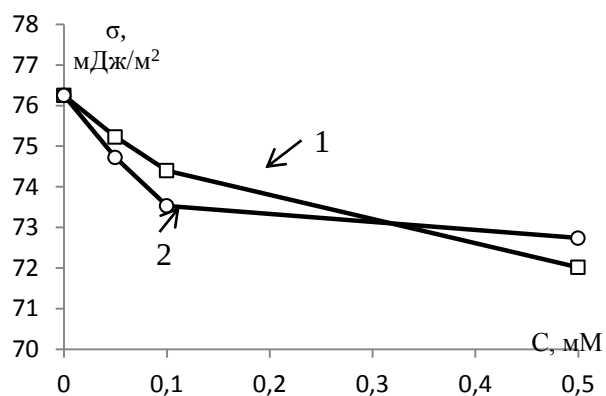


Рисунок 2.42 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-она и 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-она в 5,5М соляной кислоте.

Таблица 9 – поверхностная активность исследуемых соединений.

Название соединения	Поверхностная активность, Дж*м/моль
В 1М HCl	
1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	0,268
1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	0,363
1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он	0,625
1-(4-бромфенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он	0,84
1-фенил-5-(фторфенил)-2-пентен-4-ин-1-он	1,326
В 5,5М HCl	
1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	0,306
1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пентен-4-ин-1-он	0,782
1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пентен-4-ин-3-он	1,11

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Оборудование и реагенты

Исследования проводились на комплексе приборов с программным обеспечением потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA – 2 производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

Квантово-химические расчеты дипольного момента были проведены с помощью программы WinGAMESS, методом B3LYP с базисом 6-31G. Представление результатов для визуальной наглядности произвели с помощью программы ChemCraft.

3.2 Синтез исследуемых соединений

Синтезы осуществляли согласно методике авторов работы [24].

3.2.1 Синтез 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он

В 15 мл 50% - ного этилового спирта подвергают растворению 1-фенилбут-3-ин-2-он и 4-(диметиламино)бензальдегид в эквимолярном соотношении 0,01 моль. В реакционную схему добавляют 0,5 мл 20%-ного раствора NaOH при непрерывном перемешивании. Дополнительную порцию щелочи добавляют после выпадения осадка в виде кристаллов и происходит перемешивание еще двадцать минут при охлаждении. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом.

3.2.2 Синтез 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он

В 15 мл 50% - ного этилового спирта подвергают растворению 1-фенилбут-3-ин-2-он и метилбензальдегид в эквимолярном соотношении 0,01 моль. В реакционную схему добавляют 0,5 мл 20%-ного раствора NaOH при непрерывном перемешивании. Дополнительную порцию щелочи добавляют после выпадения осадка в виде кристаллов и происходит перемешивание еще

двадцать минут при охлаждении. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом.

3.2.3 Синтез 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-он и 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пенетен-4-ин-1-он

Для получения 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-он в присутствии 25 мл 50%-ного водного раствора этилового спирта к раствору ацетофенона, который охлаждали до 0°C, и 3-(4-фторфенил)пропиоальдегида в эквимольном соотношении 0,01 моль прикапывают 0,8 мл 20%-ного водного раствора щелочи. Дополнительную порцию в размере 0,6 мл раствора NaOH добавляют после появления осадка. Реакционная смесь остается при комнатной температуре еще на 10 часов. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом. Далее соединения перекристаллизовывают.

Для получения 1-фенил-5-(фторфенил)-2-пенетен-4-ин-1-он в качестве исходных соединений используют фторацетофенон и фенилпропиоальдегид.

3.2.4 Синтез 1-(бромфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он

В 15 мл 50% - ного этилового спирта подвергают растворению 1-фенилбут-3-ин-2-он и бромбензальдегид в эквимольном соотношении 0,01 моль. В реакционную схему добавляют 0,5 мл 20%-ного раствора NaOH при непрерывном перемешивании. Дополнительную порцию щелочи добавляют после выпадения осадка в виде кристаллов и происходит перемешивание еще двадцать минут при охлаждении. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом.

3.2.5 Синтез 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-она и 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он

Для получения 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-она в присутствии 25 мл 50%-ного водного раствора этилового спирта к раствору ацетофенона, который охлаждали до 0°C, и 3-(4-метоксифенил)пропиоальдегида в эквимольном соотношении 0,01 моль прикапывают 0,8 мл 20%-ного водного раствора щелочи. Дополнительную порцию в размере 0,6 мл раствора NaOH добавляют после появления осадка. Реакционная смесь остается при комнатной температуре еще на 10 часов. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом. Далее соединения перекристаллизовывают.

Для синтеза 1-(4-метоксифенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он в 15 мл 50% - ного этилового спирта подвергают растворению 1-фенилбут-3-ин-2-он и бромбензальдегид в эквимольном соотношении 0,01 моль. В реакционную схему добавляют 0,5 мл 20%-ного раствора NaOH при непрерывном перемешивании. Дополнительную порцию щелочи добавляют после выпадения осадка в виде кристаллов и происходит перемешивание еще двадцать минут при охлаждении. Полученный продукт подвергают фильтрации и промывке холодным 20%-ным этиловым спиртом.

3.3 Электрохимические исследования

С помощью потенциостата IPC-ProM, основанного на постоянноточных измерениях, и импедансметра FRA-2, позволяющий проводить переменноточные измерения, были проведены электрохимические измерения.

Эксперименты проводили в стеклянной ячейке с электродом сравнения, в качестве которого выступал насыщенный хлорсеребряный электрод, и противoeлектродом, в данном случае платиновым. Эксперименты проводились при комнатной температуре. 1М и 5,5М соляная кислота с известной концентрацией исследуемого соединения использовалась в качестве электролита.

3.3.1 Потенциодинамические измерения

Главной проблемой при исследовании металлических электродов является изменение действительной площади электрода в процессе поляризации. С этой точки зрения поляризация должна быть как можно более кратковременной. С другой стороны, металлические электроды часто обладают высокой емкостью. Для элиминирования емкостного тока поляризация должна быть достаточно длительной, чтобы емкость успевала заряжаться, и емкостной ток был существенно меньше фарадеевского.

В применении к потенциодинамическим исследованиям эти проблемы сводятся к выбору оптимальной скорости развертки потенциала, т.е. максимальной скорости, при которой анодный и катодный ход вольтамперных характеристик совпадают. Для определения оптимальной скорости развертки потенциала были проведены исследования влияния скорости развертки потенциала на отклик по току в 1М растворе соляной кислоты. Развертка проводилась от равновесного потенциала в катодную и анодную сторону на 150 мВ. Для анализа сходимости и воспроизводимости результатов цикл развертки повторялся несколько раз. Наименьшее расхождение между анодным и катодным ходом имеет место при скорости развертки 10 мВ/с, которая выбрана для дальнейших исследований как оптимальная.

3.3.2 Импедансные измерения

Как известно, при переменноточковых измерениях в качестве возмущающего сигнала применяется синусоидальное переменное напряжение различной частоты и сравнительно малой амплитуды. Амплитуда сигнала ограничивается интервалом линейности вольт – амперной характеристики системы (обычно менее 5 – 10 мВ).

Для обработки импедансных данных чаще всего используется метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное

число, представляют в виде зависимости мнимой части сопротивления R_{Im} и реальной части R_{Re} системы.

Отклик системы на возмущение обычно представляют в виде эквивалентной схемы, которая представляет собой комбинацию сопротивлений, емкостей, индуктивностей. Как минимум, такая схема должна включать в себя емкость двойного слоя (C_{dl}), сопротивление фарадеевского (R_F) процесса и высокочастотное сопротивление, обычно трактуемое как омическое сопротивление электролита R_e (рис. 2.4).

На рис. 2.5 показан годограф импеданса для эквивалентной схемы, приведенной на рис. 2.4 при следующих параметрах схемы: $R_e = 5$ Ом, $R_F = 20$ Ом, $C_{dl} = 15$ мкФ. Здесь величина емкости двойного слоя:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f R_F}, \quad (17)$$

где f – частота переменного напряжения в точке годографа, соответствующей максимуму мнимой составляющей импеданса ($R_{Im, \max}$ на рис. 5).

При исследовании коррозии металлов импедансные измерения являются наиболее информативными, т.к. экспериментальные величины R_F отождествляются с коррозионным сопротивлением, из которых можно вычислить величину степени защитного действия ингибитора:

$$Z = \frac{R_{ing} - R}{R_{ing}}, \quad (18)$$

где R – коррозионное сопротивление в среде без ингибитора, R_{ing} – коррозионное сопротивление в среде с ингибитором.

3.4 Исследование адсорбции на границе раствор – воздух

Поверхностно – активные свойства производных винилацетиленовых кетонов исследовались с помощью метода Ребиндера, известного также как метод максимального давления в воздушном пузырьке.

Чтобы определить высоту столба жидкости в тягомере, когда произойдет отрыв пузырька необходимо:

- С атмосферой соединяется система с помощью трехходового крана;
- налить воду в ячейку до соприкосновения с капилляром трубки и отметить начальную высоту жидкости;
- далее изолировать от внешней среды систему;
- при открытии крана капли жидкости должны падать со скоростью одна капля в минуту;
- записать значение тягомера в тот момент, когда пузырь отрывается от капилляра;
- после проведения эксперимента атмосферу соединяют обратно с системой.

После проведения испытаний с водой, проводят измерения с соляной кислотой в присутствии и без исследуемого соединения.

Обработка экспериментальных результатов

1) Провести цикл вычислений для измерений с водой, для чего рассчитать:

- средние значения конечного показания $h_{0, \text{кон}}$ тягомера и высоты столба манометрической жидкости в тягомере;
- случайные абсолютные погрешности каждого из измерений конечного показания тягомера и их среднее значение;
- абсолютную погрешность высоты столба манометрической жидкости в тягомере:

$$\Delta h_0 = h_0 \frac{2\Delta h_{\text{инстр}} + \Delta h_{0, \text{кон}}^{\text{случ}}}{h_{\text{кон}} - h_{\text{исх}}} \quad (19)$$

Провести цикл вычислений для измерений с исследуемой жидкостью при той же температуре, для чего вычислить:

- средние значения конечного показания $h_{\text{кон}}$ тягомера;

- среднее значение изменения высоты столба жидкости в тягомере;
- случайные абсолютные погрешности измерений конечного показания тягомера, Δ и их среднее значение;
- абсолютную погрешность высоты столба манометрической жидкости в тягомере;
- значение поверхностного натяжения для исследуемой жидкости:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{h_0} h \quad (20)$$

- абсолютную погрешность поверхностного натяжения для исследуемой жидкости.

Заключение

В ходе проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- В зависимости от заместителя замещенные винилацетиленовые кетоны ароматического ряда могут быть ингибиторами катодного, анодного или смешанного типов.
- Наибольшую роль в эффективности представленных ингибиторов играет дипольный момент.
- Наибольшей ингибирующей активностью обладает 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он.
- Все представленные вещества обладают поверхностной активностью, однако не являются ингибиторами пленочного типа.
- Ввиду ограниченной растворимости в исследуемой среде при увеличении концентрации эффективность защиты изменяется слабо, либо остается на прежнем уровне.

Литература

1. Абубакер С.О. Методы исследования ингибирования коррозии стали в нефтегазовом комплексе/ С.О. Абубакер // Вестник ТГУ. – 2008. – №2 –С. 192.
2. Цыганкова Л.Е., Электрохимическое поведение железа в агрессивных средах/ Л.Е. Цыганкова, Е.Г. Кузнецова, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 3. – С. 26–30.
3. G. Gunasekharan, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, In proceedings of the 8th European Symposium on corrosion inhibitors (Ferrara University: Ferrara, 1995). 1995 – №1. – P.435 – 439.
4. Jüttner K., Lorenz W.J., Kendig M.W., Mansfeld F. // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V. 135. – № 2. – P. 332-339.
5. Давыдов А.Д. Анализ скорости питтинговой коррозии/А.Д. Давыдов // Электрохимия. — 2008. —Т. 44. — С. 900—905.
6. Маршаков И.К. Кинетика растворения меди при катодной поляризации в кислых средах / И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 1. – С. 64–69.
7. Thirumalairaj B, Corrosion protection of mild steel by a new binary inhibitor system in hydrochloric acid solution / B. Thirumalairaj, M. Jaganathan //Egyptian Journal of Petroleum. – 2015. – №17. – С. 155.
8. Schwabe K., Voigt C., Über den Einflub von Cl^- and Br^- - uonen anf die Kinetik der Korrosion von Fe insäuren Losungen // Electrochimica Acta. – 1969. –Vol. 14, № 7. – P. 853-869.
9. McCafferty E. Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions / E. McCafferty, N. Hackermann // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119, № 8. – P. 999 – 1009.
10. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов/ С.М. Решетников. – Л.: Химия. 1986. – 144 с.

11. Гоник А.А. Коллоидно-электрохимические основы защитного действия ингибиторов коррозии с дифильной структурой ПАВ в гетерогенной системе/ А.А. Гоник // Практика противокоррозионной защиты. – 2002. – № 2 (24). – С. 13-21.
12. Григорьев В.П., Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов: Ростовский гос. Ун-т. – 1978. – С. 184.
13. Иванищенков С.С. Ингибитор амдор ИК – 6 как замедлитель коррозии стали/ С.С. Иванищенков, Л.Е. Цыганкова, А.В. Можаров // Вестник ТГУ. – 2004. – №2 – С. 114.
14. Аскарова Г.М. Функциональнозамещенные производные алкенилфенолов в качестве ингибиторов коррозии стали / Г.М. Аскарова, М.Р. Байрамов, М.А. Агаева, Г. М. Мехтиева, С. Г. Алиева // Молодой ученый. – 2015. – №9. – С. 70-71.
15. Фролов В.И. Исследование в области синтеза, некоторых превращений и применения 2-алкил-2-имидазолинов // Кандидатская диссертация МИНХ и ГП имени И.М. Губкина. – 1975. – №12. – С. 48-54.
16. Вигдорович В.И. Влияние оксиэтилированных аминов на коррозию и наводороживание углеродистой стали / Л.Е. Цыганкова, Е.К. Оше, С.Е. Синютина // Защита металлов. – 2004. – № 3. – С. 282-294.
17. Грязнова М.В. Ингибирование коррозии нержавеющей стали X5Cr10Ni18 ароматическими аминами / С.М. Белоглазов // Материалы докл. 10 межрегион. науч. – тех. конф. Тамбов: Изд-во ТГУ. – 2003. – С. 51-53.
18. Князев В.Н. Повышение эффективности ингибиторной защиты промышленных трубопроводов / В.Н. Князев, А.В. Емельянов, В.В. Шайдаков, А.Б. Лаптев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2002. – № 2. – С. 149-165.
19. Фахретдинов П.С. Ингибиторы коррозии из ряда аммониевых соединений на основе α -олефинов / П.С. Фахретдинов, Д.Н. Борисов, Г.В.

Романов, Ю.П. Ходырев, Р.М. Галиакберов, А.Ш. Зиятдинов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». Уфа. – 2008. – № 2. – С. 170-187.

20. Утехина Н.В. 1,5-Диарил-1-пентен-4-ин-3-оны / Н.В. Утехина, Н.В. Коржова, В. М. Казанцева, Ю.Н. Суров, В.Д. Орлов, С.П. Коршунов // Журн. Орган. Химии. – 1988. – № 3. – С. 692 – 698.

21. Kuroda H. A convenient method for the preparation of α -vinylfurans by phosphine-initiated reactions of various substituted enynes bearing a carbonyl group with aldehydes / H. Kuroda, E. Hanaki, H. Izawa, M. Kano, H.A. Itahashi // Tetrahedron. 2004. – Vol. 60. № 8. – P. 1913 – 1920.

22. Коршунов С.П. Ad_N -реакции ненасыщенных кетонов: Дис. в виде научного доклада докт. хим. наук. – Тольятти. – 1997. – С.72.

23. Martins M. A. P. Synthesis of new halo-containing acetylenes and their application of the synthesis of azoles / M.A.P. Martins, D.J. Emmerich, C.M.P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H.G. Bonacorso // Tetrahedron letters. 2004. – Vol. 45. № 25. – P. 4935–4938.

24. Утехина Н.В. Свойства, реакционная способность и биологическая активность ацетиленовых и винилацетиленовых кетонов: Дис. ... кан. хим. наук. – Тольятти, – 1987. – С.135.

25. Zhang H. Design, synthesis, and bioactivities screening of a diaryl ketone-inspired pesticide molecular library as derived from natural products / H. Zhang, H. Jin, L.Z. Ji, K.Tao, W. Liu, H.Y. Zhao, T.P. Hou // Chemical Biology & Drug Desing. 2011. – Vol. 78. № 1. – P. 94 – 100.

26. Chen L. Lead optimization and insecticidal activity of analogues of daphneolone isolated from *Stellera chamaejasme*. / L. Chen, X. Wang, T. Lu, T. Hou // Pest Management Science. 2007. – Vol. 63. № 9. – P. 928 – 934.

27. Bowden K. Researches on acetylenic compounds. Part I. The preparation of acetylenic ketones by oxidation of acetylenic carbinols and glycols / K. Bowden, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, B.C.L. Weedon // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 39 – 45.

28. Bowden K. Researches on acetylenic compounds. Part II. (A) The addition of amines to etynyl ketones. (B) Auxochromic properties and cojugating power of the amino group / K. Bowden, E.A. Braude, E.R.H. Jones, B.C.L. Weedon // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 45 – 52.

29. Nightingale D. The synthesis of acetylenic ketones from acid anhydrides and sodium phenylacetylene / D. Nightingale, F. Wadsworth // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – Vol. 67. № 3. – P. 416 – 418.

30. Хуснитдинов Р.Н. Прогноз антикоррозионной активности в ряду циклопентенилариламинов / Р. Н. Хуснитдинов, К. Р. Хуснитдинов, Ю. Е. Сапожников, А. М. Колбин // Башкирский химический журнал. – 2012. – № 1 – С. 86.

31. Остапенко Г.И. Исследование димера циклогексанона как поверхностно - активного вещества на границе воздух - солянокислый расвтор / Г.И. Остапенко, П.А. Глухов, А.С. Бунев, Е.Ю. Горовая //Вектор науки ТГУ – 2012. № 4. – С. 111 – 113.

32. Murasii K. Electrochemical behavior of copper in trimethyl-n-hexylam- monium bis ((tri(fluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt / K. Murasii // Anti-Corrosion.Methods and Materials. – 2001. – Vol. 6. – №1. – P.13 – 19.

33. Кагиров А.Г. Измерение активной составляющей электрохимического импеданса растворов с использованием миниатюрной двухэлектродной кондуктометрической ячейки / А.Г. Кагиров, С.В. Романенко // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 3. – С. 44 – 68.

34. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс. // З.Б. Стойнов, Б.М. Графов. – М.: Наука. – 1991. – С. 336.

35. Магеррамов А.М. Получение фенолсульфидов на основе пропенилфенолов и исследование их в качестве ингибиторов коррозии стали / А.М. Магеррамов, М.Р. Байрамов, О.Н. Джавадова, М.А. Агаева, С.Г. Алиева, М.А. Джавадов // Вестник Бакинского Университета, - Баку: Изд – во "Бакинский Университет", – 2009. – С. 52 – 55.

36. Огородников Н.П. Поведение стали в кислых средах, содержащих аминокислоты как модель возможного растворения железа ISSN 1812-9498. / Н.П. Огородникова, Н.Н. Старкова, Ю.И. Рябухин // Вестник АГТУ. – 2006. – С. 52 – 55.
37. Ким Я.Р. Ингибиторы электрохимической коррозии / Я.Р. Ким, Л.Е. Цыганкова, В.И. Кичигин // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 8. – С. 30 – 37.
38. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул / В.Ф. Травень – М. – 1989. – № 3. – С. 46 – 63.
39. Грязнова М.В. Ингибирование микробиологической коррозии и наводороживания нержавеющей стали N- и S- содержащими соединениями с бактерицидными свойствами. / М.В. Грязнова, С.М. Белоглазов // Материалы докл. межрегион. науч. – тех. конф. Тамбов: Изд-во ТГУ. – 2003. – С. 47 – 50.
40. Половняк В.К. Защитное действие азот, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки / В.К. Половняк, И.В. Тимофеева, О.Н. Быстрова // Практика противокоррозионной защиты. – 2006. – № 3. – С. 44 – 48.
41. Taner A. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium / A. Taner, K. Fatma, L. Ian // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 35 – 47.
42. Ashassi-Sorkhabi H. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid // H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh // Applied Surface Science. – 2005. – № 239. – P. 154 – 164.
43. Bereket G. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium / G. Bereket // Journal of Molecular Structure: Theochem. – Vol. 578. – 2002. – P. 79 – 88.
44. Sanyal B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments / B. Sanyal // Prog. Org. Coating. – 1981. – P. 165 – 236.

45. Shough A. Polyfunctional methodology for improved DFT thermochemical predictions / A. Shough, B. Douglas // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 112. – P. 10624 –10634.

46. Тимошкин А.Ю. Квантово – химическое ab initio и B3LYP исследование трицианидов и триизоцианидов Al, Ga, In / А.Ю. Тимошкин, Г.Ф. Шефер // Журнал Структурной Химии. – № 1. – 2000. – С. 43.

47. Степанов В.Н. Применение неэмпирических методов квантовой химии для определения внутримолекулярных эффектов взаимодействия / В.Н. Степанов, И.А. Нестеров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2006. – №3. – С. 38 – 57.

48. Сикачина А.А. Квантово – химическое и статическое исследование механизма действия органических соединений как ингибиторов / А.А. Сикачина // Теория и практика современной науки. – 2015. – №6. – С. 44 – 68.

49. Сикачина А.А. Построение статистической зависимости вида «структура – свойства» между биоцидной активностью комплексонов и строением их молекул / А.А. Сикачина // Перспективы науки. – 2015. – №5. – С. 137 – 142.

50. Сикачина А.А. Комплексоны – полиаминополикарбоновые кислоты: квантово – химическое и статистическое исследование молекул и их серий / А.А. Сикачина // Естественные и технические науки. – 2015. – №6. – С. 120 – 126.