

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 РЯДА 1,5-ДИАРИЛ-5-МОРФОЛИНО-ПЕНТ-2,4-
ДИЕН-1-ОНОВ КАК ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ»

Студент(ка)

А.С.Кожекина

(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 образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

(подпись) Г.И. Остапенко
(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Кожекиной Анастасии Сергеевны

по теме: Исследование ряда 1,5-диарил-5-морфолино-пент-2,4-диен-1-онов как ингибиторов коррозии в кислых средах.

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.		
Выполнение экспериментальной части работы	02.05.2016 г.	02.05.2016 г.		
Написание раздела «Экспериментальная часть»	11.05.2016 г.	11.05.2016 г.		
Написание остальных разделов	15.05.2016 г.	15.05.2016 г.		
Верстка работы, проверка научным руководителем	18.05.2016 г.	18.05.2016 г.		
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	24.06.2016 г.	24.06.2016 г.		
Верстка и переплетение пояснительной записки	Первая неделя июня 2016 г.	24.06.2016 г.		
Оформление демонстрационного материала и устного доклада	За пять дней до защиты ВКР	19.06.2016 г.		

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись) П.А. Глухов
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись) А.С. Кожекина
(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Квалификационная работа бакалавра на 68 страницах, 45 рисунков, использовано 55 источников.

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

Объектом исследования является гетероциклические производные ряда 1,5-диарил-5-морфолино-пент-2,4-диен-1-онов:

Цель работы – экспериментальное определение ингибирующих свойств ряда 1,5-диарил-5-морфолино-пент-2,4-диен-1-онов в водно - спиртовом растворе соляной кислоты.

В теоретической части рассмотрены методики синтеза получаемых соединений, влияние смешанного растворителя на ингибиторы 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	7
1.2 Коррозия в смешанных средах	8
1.3. Ингибиторы коррозии и механизм их действия	11
1.4 Органические соединения как ингибиторы коррозии.....	13
1.5 Аминодиеновые кетоны	16
1.6 Методы определения эффективности защитного действия ингибиторов	18
1.7 Квантово - химические расчеты ингибиторов коррозии	Ошибка! Закладка не с
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	Ошибка! Закладка не определена.
2.1 Квантово-химические методы исследования.....	25
2.2 Электрохимические исследования	30
2.3 Исследование поверхностного натяжения.	53
2.4 Синтез аминодиеновых кетонов.....	55
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	57
3.1 Реагенты и оборудование	57
3.2 Синтез исходных соединений.....	57
3.3 Исследование адсорбции на границе раствор - воздух.....	57
3.4 Электрохимические исследования границы металл - раствор.....	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
ЛИТЕРАТУРА.....	62

ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические производные винилацетиленовых кетонов представляют собой класс соединений, которые нашли свое применение в химии.

Аминодиеновые кетоны являются наиболее изученными и нашли свое применение в синтезе соединений, которые обладают биологической активностью. В-амино-винилкетоны также могут обладать в отдельных случаях противомикробным или противовирусным действием. Также некоторые аминодиеновые кетоны могут проявлять флуоресцентные свойства.

Соединения, которые содержат в своем гетероцикле атом азота, проявляют себя как хорошие ингибиторы коррозии металлов. Они способны замедлять электрохимическую коррозию стали в минеральных кислотах, например в соляной, серной или фосфорной. Производные винилацетиленовых кетонов, которые содержат в своей структуре морфолиновый цикл, ранее не были исследованы как ингибиторы коррозии.

Целью работы является экспериментальное определение ингибирующих свойств ряда 1,5-диарил-5-морфолино-пент-2,4-диен-1-онов в водно - спиртовом растворе соляной кислоты.

Согласно цели работы поставлены следующие задачи

1. Синтез ряда аминодиеновых кетонов;
2. Исследование ингибирующих свойств полученных соединений электрохимическими методами, такими как импедансный и потенциодинамический и методом исследования поверхностной активности.
3. Установление влияния концентрации соляной кислоты в смешанном растворителе на эффективность защитного действия.
4. Анализ и установление зависимости ингибирующего действия аминодиеновых кетонов от природы заместителей.

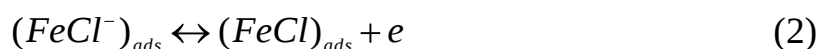
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электрохимическая коррозия

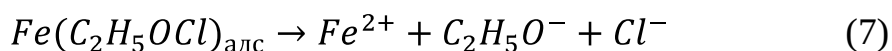
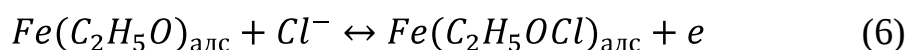
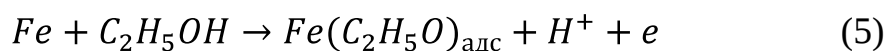
Электрохимическая коррозия является собой самый общеизвестный тип коррозии. Она появляется при непосредственном соприкосновении металла и среды, которая является электролитически проводящей. В общем случае, скорость будет зависеть от вида, строения металла, а также наличия на нем пленок и разнородности. Также, к главному условию электрохимической коррозии следует отнести кислотность, состав и концентрацию среды [1].

Электрохимическая коррозия металла происходит синхронно по катодной и анодной реакции. Рассмотрим механизм растворения металла на примере железа.

Классическим примером растворения железа в соляной кислоте при анодном процессе:



Следует отметить, что механизм анодного растворения железа в спиртовом растворе HCl по мнению исследователей отличается от общепринятого и представляет собой совокупность нескольких стадий с участием молекулы спирта [2].

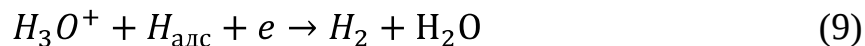


Реакция катодного выделения водорода является наиболее изученной. Согласно литературным данным [3], механизм катодного выделения водорода проходит последующим реакциям:

Разряд ионов гидроксония



Электрохимическая десорбция



Рекомбинация



Вторая и третья реакции могут протекать одновременно.

1.2 Коррозия в смешанных средах

В промышленности в основном применяют неводные растворы электролитов, при этом устойчивость конструкционных материалов понижается. Это связано с тем, что большая часть металлов и сплавов, которые пассивные в водных средах, могут растворяться как в неводных, так и в смешанных растворителях.

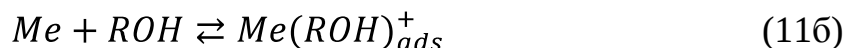
Особое внимание уделяется агрессивным средам с высокой концентрацией, особенно растворам кислот, содержащих спирт.

Авторами [4, 5] была изучена кинетика и механизм растворения металлов в растворах соляной кислоты, содержащие спирт. Экспериментальные данные помогли выяснить роль растворителя в процессе ионизации металла и установить ряд особенностей, которые свойственны в аналогичных условиях.

Многочисленные исследования некоторых металлов (сталь, Fe, Ti, Zn, Cr) в сильноокислых растворах, содержащих спирт, помогли установить их электрохимическое и химическое растворение, как различные стороны одного и того же процесса, в котором участвуют молекулы растворителя. Данные молекулы адсорбированы на поверхности металла [6].

Значение $\Delta G_{\text{адс}}$ растворителя коррелирует с адсорбированными молекулами, а также со структурой внутрисферного лиганда адсорбированного промежуточного комплекса (АПК).

Следует рассмотреть все значения энергии адсорбции. Совокупность активных центров с адсорбированными молекулами растворителя не способных к диссоциации, определяют малые значения $\Delta G_{\text{адс.}}$



Доказать участие молекул растворителя на стадиях ионизации в этанольном растворе соляной кислоты можно следующим образом. Ионизация железа протекает до Fe^{2+} - ионов, которые переходят в раствор. За стадиями (11a) и (11б) следуют реакции, которые протекают с анионами Cl^- , которые являются поверхностно-активными:



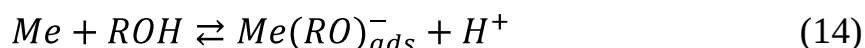
Скорость - определяющие стадии имеют вид:

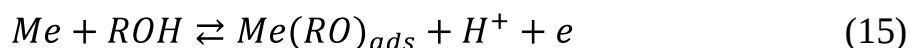


Адсорбированными молекулами растворителя представлены внутрисферные лиганды АПК. Образование и участие ионных ассоциатов, в данном случае ионных пар H^+Cl^- , связано с повышением ионной силы раствора, а также снижением диэлектрической проницаемости растворителя [7].

Диссоциативный характер адсорбции, характеризуется средним значением $\Delta G_{\text{адс.}}$

При небольших концентрациях ионов водорода порядок реакции меньше нуля. По мере увеличения кислотности порядок реакции равен нулю при переходе равновесий (14) и (15) в (11a) и (11б). Данные процессы происходят параллельно при определенных концентрациях ионов водорода.





Малые и средние значения $\Delta G_{\text{адс}}$ характеризуют электрохимическое растворение металлов.

Необратимая хемосорбция, которая происходит на адсорбционных центрах, характеризуется высокими значениями $\Delta G_{\text{адс}}$. Она приводит к разрушению молекул растворителя, выступающие в роли окислителя в некоторых случаях. Это может быть при следующих условиях:

- металл может легко окисляться;
- атомы элементов, входящие в состав молекул растворителя, могут быть окислителем. Кислород может стягивать электронную плотность на себя в растворителе, содержащий кислород, в результате чего при деструкции заменяет донора заменив его на металл [8].

При таком взаимодействии $OH^\cdot$ - ион-радикалы и атомы кислорода являются внутрисферными лигандами АПК вида $MeO_{\text{адс}}$, $Me(OH)_{\text{адс}}$. Высокие значения $\Delta G_{\text{адс}}$ определяет химическое растворение металлов.

При небольших концентрациях ингибитора происходит увеличение анодной поляризации. При больших концентрациях - торможение электрохимического растворения [9].

Авторами статьи [10] подробно изучена коррозия и электрохимическое действие меди в спиртовом растворе соляной кислоты. Согласно данным [12, 13], добавление воды в спиртовую среду хлороводорода существенно понижает скорость растворения металла в стороне катодных потенциалов.

В спиртовом растворе хлороводорода скорость коррозии будет увеличиваться при добавлении Cu^{2+} . Это объясняется химическим растворением меди параллельно с электрохимическим при репропорционировании [13,14].



Установлено, что этанол не дает изменение в анодном поведении меди. Скорость коррозии, в данном случае, будет увеличиваться по мере

увеличения концентрации соляной кислоты, а снижение скорости будет при добавлении воды.

Согласно [15], саморастворение циркония в водно-спиртовых растворах соляной кислоты не происходит с глубокой анодной поляризацией.

Существуют три концентрационных интервала воды для смешенного растворителя, при которых $E_{\text{сорт}}$ существенно различаются.

1. Небольшие добавки воды (0,8-3 %). Происходит уменьшение потенциала коррозии во времени.

2. 10-20 мас.% воды. Происходит интенсивное смещение коррозии в положительную сторону.

3. 50-100 мас.% воды. Происходит увеличение коррозии, почти достигнув стационарное значение, которое возрастает с увеличением концентрации воды.

Для таких металлов, как титан и хром [16 - 18], вода проявляет себя как эффективный пассиватор в кислых средах, содержащих спирт.

1.3 Ингибиторы коррозии и механизм их действия

Самый используемый способ борьбы с коррозией на данный момент является защита с помощью ингибиторов. На промышленных объектах интенсивно используются ингибиторы коррозии.

Они предотвращают воздействие слабо – и сильноокислых сред на металл [19].

На настоящий момент накоплен достаточно большой опыт использования ингибиторов. Однако разница в коррозионной агрессивности воздействующих сред и изменение условий использования объектов на различных шагах разработки требуют новейшие показатели к выбору ингибиторов и развитие защиты с помощью ингибиторов.

Ингибиторы коррозии проявляют свое действие благодаря преобразованию поверхности металла и кинетики реакций, которые лежат в коррозионном процессе.

Все ингибиторы коррозии подразделяются на три основные группы:

- 1) дезактивирующие или связывающие агенты коррозии;
- 2) ингибиторы катодного и анодного типа;
- 3) ингибиторы пленочного типа.

Все ингибиторы, кроме первой группы, защищают металл за счет адсорбции на его поверхности. На поверхности металла, которая заряжена отрицательно, адсорбируются ингибиторы, которые являются поверхностно – активными веществами катионного типа. Следовательно, данные ингибиторы коррозии являются анодного типа. Они замедляют процессы коррозии за счет уменьшения скорости анодной реакции. Потенциал металла смещается в положительную сторону, и он переходит в пассивное состояние, а на анодных участках образуются защитные пленки, которые покрывают металл. Анодные ингибиторы могут обусловить появление питтинговой коррозии, которая проявляется в виде точечных поражений, при добавлении в агрессивную среду [20, 21].

Катодные ингибиторы при помощи увеличения перенапряжений катодной реакции уменьшают скорость растворения металла. В данном случае, выделение водорода или восстановление различного деполяризатора относится к катодным реакциям. При реакции ингибитора с деполяризатором, уменьшается концентрация второго, тем самым замедляется катодная реакция. Анионные поверхностно – активные вещества, также называемые катодными ингибиторами, при небольших концентрациях не обуславливают рост коррозии [22].

Ингибиторы пленочного действия образуют защитные пленки, тем самым помогают отделить металл от среды. Полярные группы данного вида ингибиторов адсорбируются на поверхности металла, а углеводородный хвост должен быть направлен в раствор [23, 24].

В связи с различными условиями, такими как состав и pH среды, условия эксплуатации и работы, необходимы смешанного типа. Данные ингибиторы в своем составе будут иметь азот, серу, фосфор или кислород. В производстве они должны обладать защитным действием даже при очень

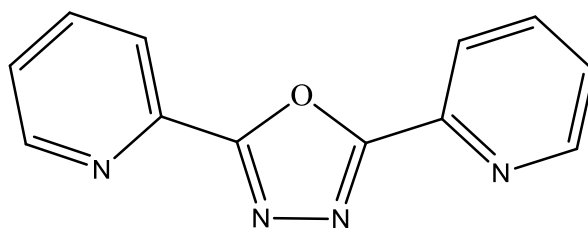
маленьких концентрациях, не должны быть токсичными, обладать высокой эффективностью защиты.

1.4 Органические соединения как ингибиторы коррозии

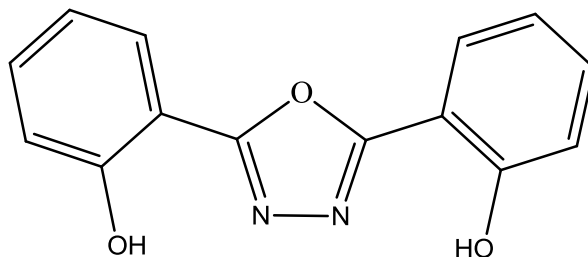
Органические ингибиторы, которые содержат азот, серу и кислород, представленные аминной, иминной или тиогруппой, карбоксильной, карбонильной и некоторыми другими группами в большинстве случаев используются для защиты металлов от коррозии.

Данные ингибиторы защищают металл за счет понижения скорости выделения водорода. Их используют, чаще всего, для железа и углеродистых сталей [25].

Наибольшее применение получили ингибиторы, содержащие атомы азота. Наиболее успешно применяются замещенные соединения, которые содержат в своей структуре также кислородсодержащие группы [26, 27].



2,5-di(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole



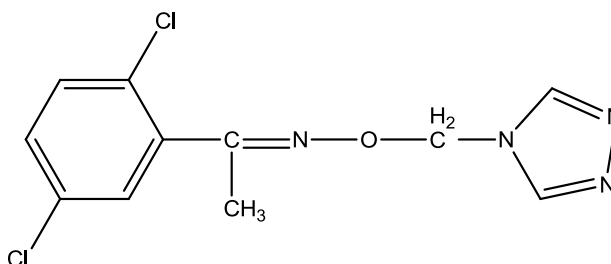
2,2'-(1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl)diphenol

Низкая термостабильность, высокая токсичность характерные для этиленовых соединений суживают круг ингибиторов применимых на практике.

Относительно новой группой ингибиторов коррозии являются азолы, которые устойчивы к действию кислот и термически стабильны. Они способны создавать комплексы с металлом. Данный факт указывает на

хемосорбционное взаимодействие с поверхностью металла [28], который подвергается коррозии.

Наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются замещенные триазолы. Они эффективно действуют не только при комнатной температуре, но и при повышенной.



2,5-дихлоро-ацетофенон-О-1'-(1',3',4'-триазол)-мефеноксим(5-ДТМ)

На примере пиридина было рассмотрено образование комплексных соединений на поверхности металла. Но эффективность ингибирующей защиты оказалась меньше, чем у его производных, которые содержат дополнительно аминогруппы. Хелатные циклы образуются при взаимодействии второго реакционного центра с катионами металла. При этом защитный слой на металле становится устойчивее [29, 30].

Для многих гетероциклов необходимо отметить зависимость потенциала от ориентации молекул на поверхности корродируемого металла.

Разнообразные функциональные группы, которые вводятся в амины, увеличивают ингибирующую активность данных соединений.

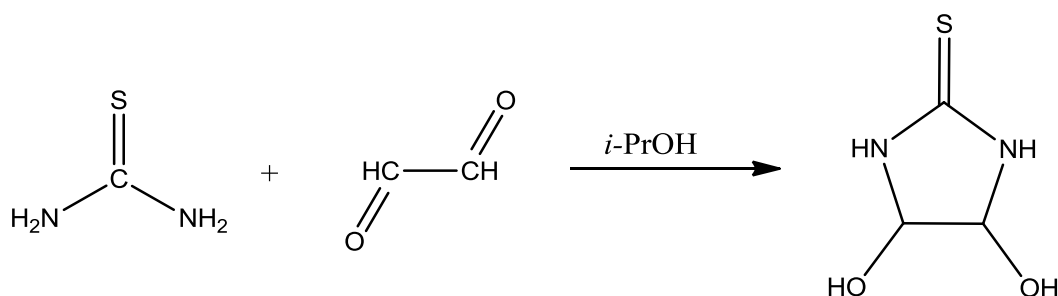
Амины, которые содержат больше шести атомов углерода в структуре, проявляют достаточно высокую ингибирующую активность и не зависят от электронодонорных свойств.

Многокомпонентной смесью представлены особенно эффективные ингибиторы. Это приводит к осложнению получения данных соединений, а следовательно будет увеличиваться стоимость. Также вероятно нанесение вреда на окружающую среду веществами, которые входят в состав ингибитора. В связи с этим производится поиск ингибиторов, которые будут безопасными и экономичными [31].

Ингибиторы, которые содержат в составе несколько гетероатомов, относятся к особой группе. К представителям данной группы можно отнести всем известную тиомочевину. Ее наибольшая эффективность наблюдается при малых концентрациях. В кислых средах происходит частичный распад и выделяется сероводород [32], который в свою очередь увеличивает скорость коррозионного процесса, тем самым снижается ингибирующая эффективность [33].

Чтобы решить проблему выделения сероводорода используют производное тиомочевины, которое устойчиво в кислой среде. Исходными данными для синтеза 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион являются тиомочевина и глиоксаль [34].

Прочно связанный гетероцикл обуславливает стабильность данного соединения:



Непредельные соединения используются в качестве эффективных ингибиторов [35 - 37]. Защитное действие данных соединений преимущественно больше, чем у аналогичных соединений, которые не имеют кратных связей. Соединения с двойными связями обладает меньшей эффективностью, чем с тройной. Это связано с тем, что подвижные π -электроны характеризуют высокую ингибирующую активность и адсорбционные свойства.

По экспериментальным данным первых исследователей установлено, что концентрация этиленовых органических ингибиторов уменьшается со временем. Связанно это с тем, что происходят химические превращения на поверхности металла, защищаемого от коррозии и во всем объеме раствора.

Согласно [38], нулевой порядок характерен для химических превращений этиленовых соединений совместно с металлом, подвергающийся коррозии. Данная особенность показывает, что преобразование проходят на гетерогенной поверхности исследуемого металла. Для нулевого порядка по веществу характерно большое заполнение адсорбатов поверхности.

При увеличении ненасыщенности органических соединений и наличие гидрофобных групп эффективность защитного действия увеличивается. В растворах соляной кислоты ингибиторы действуют сильнее, чем в других кислотах, например соляной кислоте, фосфорной или хлорной кислоте. Данный эффект наблюдается, так как происходит гидрирование этих соединений, которое проявляется в увеличении скорости катодной реакции.

В ряде работ [39, 40] установлена зависимость защитного действия этиленовых органических соединений в качестве ингибиторов от способности к химическим изменениям на поверхности металла. Доказано, что высокая степень защиты обусловлена наличием гидрирующих веществ на поверхности металла.

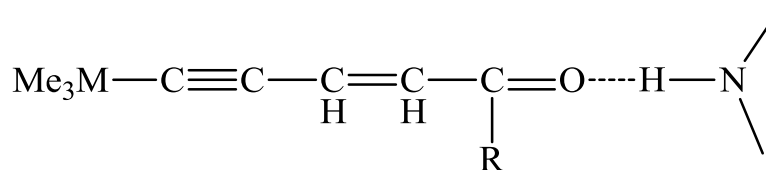
1.5 Аминодиеновые кетоны

Присоединение аминов к винилацетиленовым кетонам является одним из универсальных способов получения аминодиеновых кетонов.

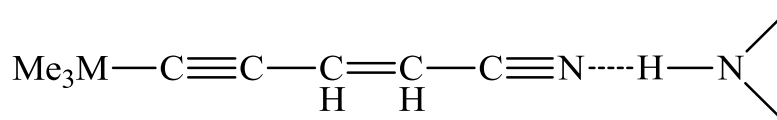
Присоединение вторичных аминов к производным винилацетиленовых соединений общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{X}$, которые активированные электроноакцепторными заместителями, происходит непосредственно по двойной связи независимо от условий протекания реакции и заместителя X (COCH_3 , COOCH_3). Реакционная способность данных будет возрастать симбатно, относительно изменению основного характера функциональной группы [41].

Межмолекулярная ассоциация растворитель-субстрат непосредственно влияет на скорость и направление реакции по двойной или тройной связи.

Установлено, что амины способны образовывать ассоциаты следующего типа:

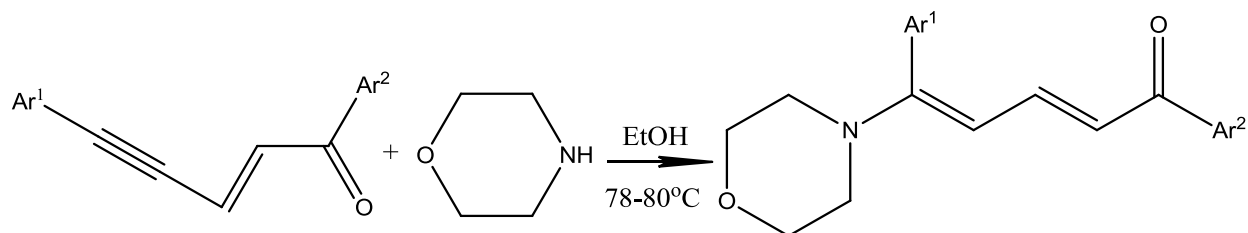


или

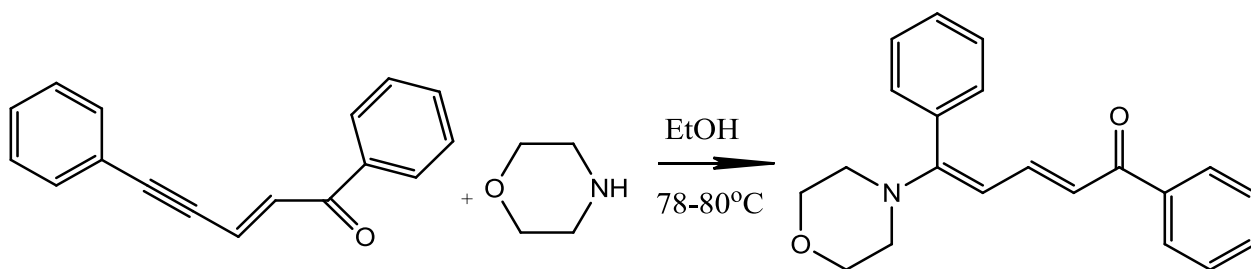


Присоединение морфолина и пиперидина к ВАК-1, согласно данным работы [42], происходит по тройной связи .

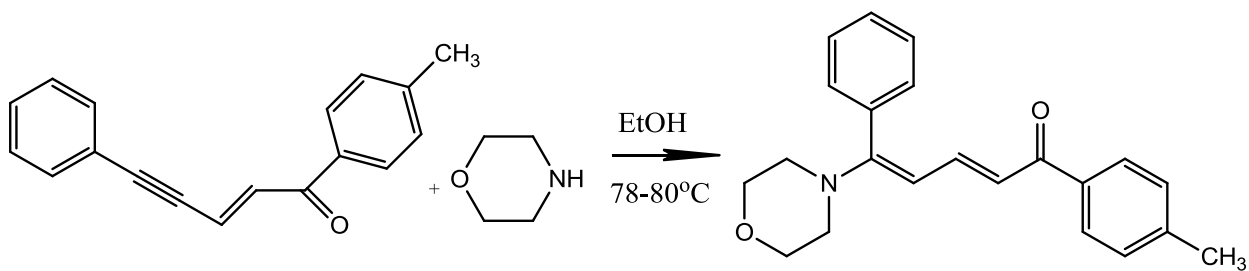
Исходными соединениями, согласно авторам работы [43], являются различные винилацетиленовые кетоны и морфолин. Присоединение морфолина к данным кетонам в каждом случае идет по тройной связи. Выходы по данной методике достигают до 93%.



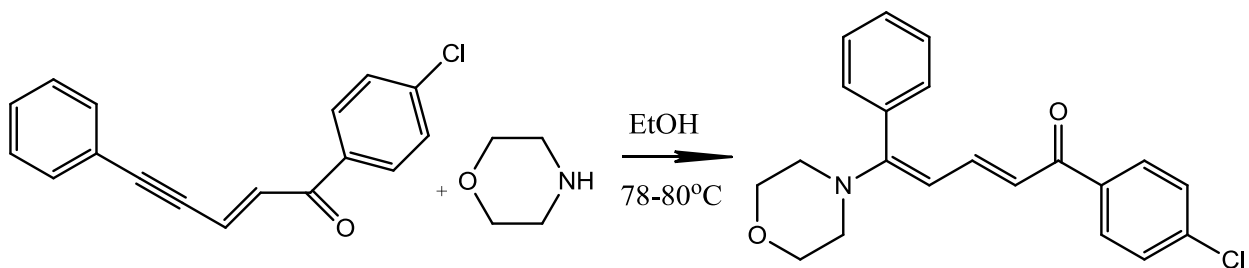
1) Синтез 1,5-Дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-он



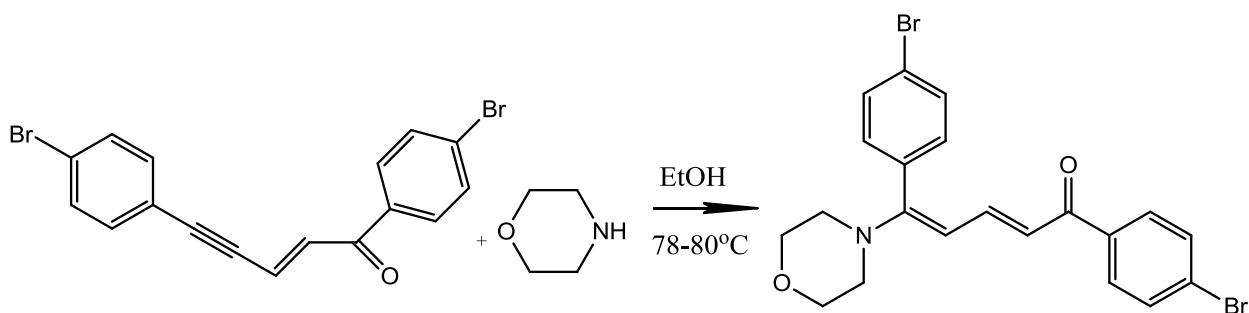
2) Синтез 1-(4-Метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-он



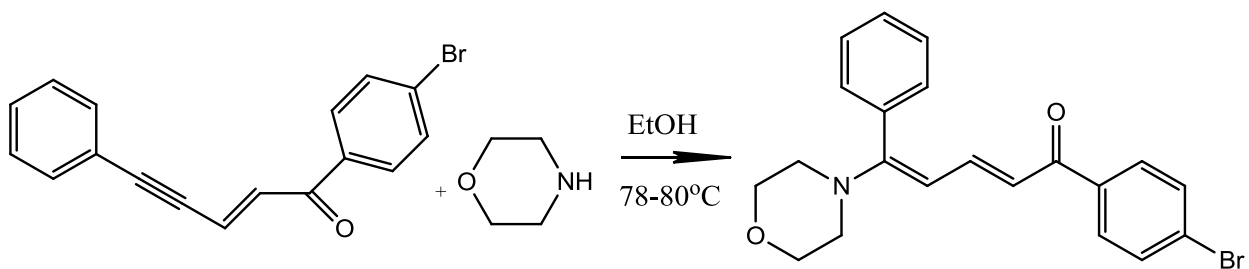
3) Синтез 5-(Морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-ОН



4) Синтез 5-(Морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-ОН



5) Синтез 5-(Морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-ОН



1.6 Методы определения эффективности защитного действия ингибиторов

Главной задачей ингибиторов является торможение коррозионного процесса, а также снижение диффузии водорода внутрь металла, который выделяется при коррозии. Для оценки ингибирующей активности используются такие методы как:

- электрохимические методы на границе раствор - металл;
- гравиметрические методы;
- измерение поверхностного натяжения на границе раствор - воздух.

Электрохимический метод нашел широкое применение в области исследования активности ингибиторов. Данный метод основан на значениях поляризационных измерений, которые получают с помощью потенциостата.

Наиболее применимыми методами определения ингибирующей активности являются вольтамперометрия, гальваностатические и потенциостатические включения, которые являются.

Вольтамперометрия, гальваностатические и потенциостатические включения нашли широкое применение для определения ингибирующей активности. Данные методы являются постоянноточковыми. К переменноточковым методам относятся импедансметрия [44]. Для исследовании коррозии в самом начале получают потенциодинамические вольтамперные характеристики. Они находятся в относительно большом диапазоне перенапряжения. Уравнение Тафеля применимо к коррозионному процессу.

При введении различных ингибиторов в раствор могут происходить следующие изменения: торможение разряда ионов водорода при катодном процессе или замедление ионизации металла при анодном процессе. Также ингибитор может оказывать влияние на оба процесса коррозии. Тем самым, можно узнать к какому типу ингибитора относится данное соединение: анодному, катодному или смешанному.

Данные изменения отражаются на поляризационных кривых, по которым можно определить эффективность ингибитора. Она определяется по следующей закономерности: чем больше эффективность, тем более крутой

угол наклона поляризационной кривой. Токи коррозии определяют с помощью экстраполяции токов на перенапряжении при нуле, в том случае, если характеристики находятся на прямых в полулогарифмических координатах. Главный недостаток данного измерения, является превышенные величины данных токов.

Уравнение Тафеля можно формально применить к исследованиям коррозии, так как кинетика реакций будет определяться замедленной диффузией вещества в электролите и скоростью переноса электронов.

В общем случае уравнение Тафеля можно записать в следующем виде:

$$i = i_0 \left[-\exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (17)$$

где: i_0 – плотность тока обмена, α_c – катодный коэффициент переноса электронов, n – изменение валентности железа при электродной реакции, F – число Фарадея.

Уравнение можно записать в виде

$$\ln \frac{i}{1 - \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right)} = \ln i_0 + \frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \quad (18)$$

Уравнение Тафеля, преобразованное к уравнению прямой, используют для исследования вольтамперных значений, даже при малых перенапряжениях, например ± 50 мВ и меньше. Это дает получить более точные токи коррозии.

Любые изменения электрохимических систем относительно равновесного и стационарного состояния приводят к преобразованию данного состояния. Чтобы вывести систему из равновесия, применяют импульс потенциала или тока постоянной амплитуды.

Импедансметрия на переменном токе играет значительную роль в электрохимических методах [45]. Данный метод позволяет достичь высокой точности для широких диапазонов частот оказывавшего действия сигнала.

Он предоставляет большую информацию о кинетике происходящих процессов.

Синусоидальное возмущение малой амплитуды в большом диапазоне частот является основой для импедансметрии. Электрохимический импеданс равен отношению напряжения или потенциала к току.

Также для изучения ингибирующей активности используется гравиметрический метод. Скорость коррозии и защитное действие ингибиторов можно определить данным способом. Данный метод позволяет рассчитать разность масс до и после воздействия коррозионной среды на металлический образец. Главный недостаток метода заключается в том, что рассчитывается усредненная скорость коррозии, которая не учитывает неравномерность протекания коррозии [46].

Эффективность ингибитора коррозии (Z , %) рассчитывается по формуле:

$$Z = 100 * \frac{K - K_{\text{инг}}}{K} \quad (19)$$

где K - скорость коррозии без ингибитора, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$;

$K_{\text{и}}$ - скорость коррозии с ингибитором, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Адсорбция на границе раствор-воздух определяется с помощью исследования поверхностного натяжения. В качестве исследуемых веществ используются растворы ингибиторов разной концентрации.

Поверхностное натяжение определяют с помощью методов, которые делятся на две группы: динамические и статические. В динамических методах происходит разрушение поверхностного слоя. На поверхности, которое находится в равновесии, определяется поверхностное натяжение для статических методов. Для растворов ПАВ или полимеров чаще всего используют статические методы [47 - 48].

Статические методы:

1. Метод поднятия в капилляре.

В данном методе определяют сечение капилляра и высоту поднятия жидкости под воздействием капиллярного давления. Расчет проводят по

следующей формуле:

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{r} = hg\rho_{\text{ж}} \quad (20)$$

2. Метод Вильгельми

Метод основан на исследовании формы мениска, которые образуются на поверхности пластинки после ее смачивания. Вычислительные расчеты проводят с помощью уравнения Лапласа.

$$G = G_0 + L\sigma\cos\theta \quad (21)$$

где G_0 – вес сухой пластины.

3. Методы лежащей и висячей капли.

Методы основаны на определении форм капель, которые находятся в поле силы тяжести. В данном случае происходит отклонение форм от идеального сферического состояния. Данный метод эффективен при повышенных температурах по сравнению с другими методами. Фиксирование капель происходит при помощи рентгеновских лучей или оптики с большим фокусом.

Динамические методы:

1. Метод дю Нуи (метод отрыва кольца).

Происходит измерение усилия F , которое необходимо чтобы жидкость тонкого кольца оторвалась от поверхности, которая хорошо смачивается. Краевой угол смачивания при этом равен нулю. Метод достаточно похож на Вильгельми.

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r_k} K \quad (22)$$

где K – поправочный коэффициент, который зависит от геометрии кольца.

2. Сталагмометрический, или метод счета капель.

В данном методе определяют вес капли, который отрывается от среза капилляра при воздействии на нее силы тяжести. Когда капля отрывается, вес уравнивается с помощью сил поверхностного натяжения.

$$P = 2\pi r_0 \sigma / k \quad (23)$$

где k - поправочный коэффициент, который учитывает радиус шейки капли и самой капли.

3. Метод максимального давления пузырька.

Данный метод основан на вычислениях уравнения Лапласа. Измерение происходит, когда пузырек выдавливается через капилляр, перед тем как произойдет отрыв давления.

1.7 Квантово - химические расчеты ингибиторов коррозии

Многочисленные работы [49 - 50] посвящены изучению зависимости ингибирующей активности от структуры. Квантово-химические расчеты свойств молекул находят все большее применение.

Молекулярные постоянные, которые нужны для расчета термодинамической функции, всегда рассчитывались с помощью квантово-химических расчетов. В самом начале применялись полуэмпирические расчеты. В них некоторые параметры определялись с помощью эмпирических закономерностей. Это не требовало достаточно больших вычислительных машин, расчеты происходили в ускоренном режиме, что не давало точных результатов.

Наибольшую точность предоставляют неэмпирические методы квантово-химических расчетов. Но совершенствование данных методов для больших органических молекул произошло совсем недавно. Благодаря активному развитию и росту компьютерной техники, на данный момент вычисления больших органических молекул производятся на большом уровне точности. Для расчета энтальпии образования достигнуты фантастические результаты квантово-химических расчетов [51].

В данной работе исследуются органические молекулы. Для вычисления квантово-химических параметров было использовано метод теории функционала плотности B3LYP. В данном методе не требуются большие вычислительные затраты. В большинстве используется базисный набор 6-31G(d).

Зависимость волновой функции от внутренних электронных слоев является главным недостатком преимущественно всех базисов.

Базис 6-31G(d) являются валентно расщепленным с присутствием диффузных и поляризационных функций на тяжелых атомах [52].

Метод B3LYP относится к гибридным методам, так как он содержит нелокальный обменный потенциал Хартри-Фока. B3LYP является трехпараметрическим функционалом.

Данный метод содержит 20% обмена Хартри-Фока, 8% - Дирак-Слэтеровского и 72% обмена Беке в обменной части. Корреляционная часть содержит 19% VWN и 81% LYP [53].

Дипольный момент.

Электрические свойства органических соединений интенсивно начали изучаться в первой половине XX века, когда Дебай (1924) разработал экспериментальный метод определения дипольного момента. Далее стехиометрические проблемы и вопросы электронной структуры решались именно с помощью вычисления дипольного момента [54].

С помощью дипольного момента можно оценить прочность донорно-акцепторных связей, изучить природу химической связи. Изомерию и конформацию органических соединений, взаимное влияние атомов, а также связей также рассматривают с помощью значения дипольного момента.

При соблюдении условий экспериментов [55] в данных случаях можно говорить о том, что ингибирующая активность есть функция физико-химических и квантово-химических величин. Наличие гетероатомов, углеводородных радикалов, длина молекулы - все это обуславливает величину дипольного момента.

Дипольный момент появляется из-за следующих факторов. В первую очередь, разница в природе атомов обуславливает появление данного явления. Следующая причина заключается в различие гибридных состояний орбиталей атомов.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Квантово – химические методы исследования

С помощью квантово – химических исследований возможно выявление различия между дипольными моментами исследуемых соединений и влияние данной характеристики на поверхностно – активные свойства в зависимости от заместителя.

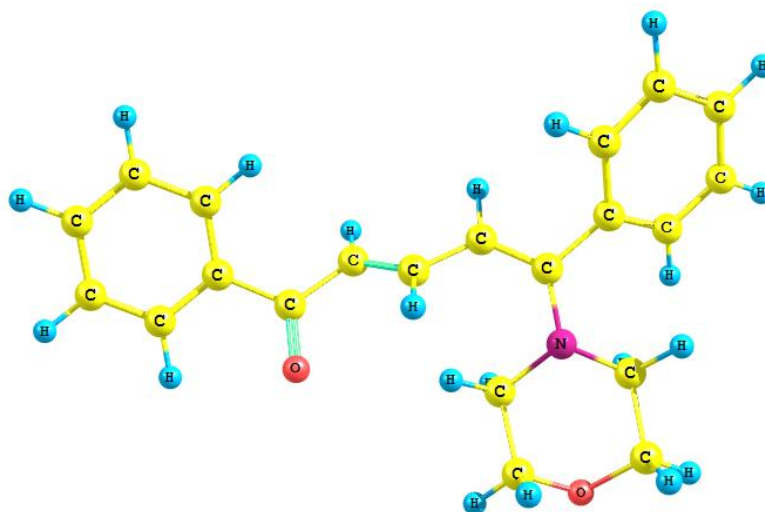
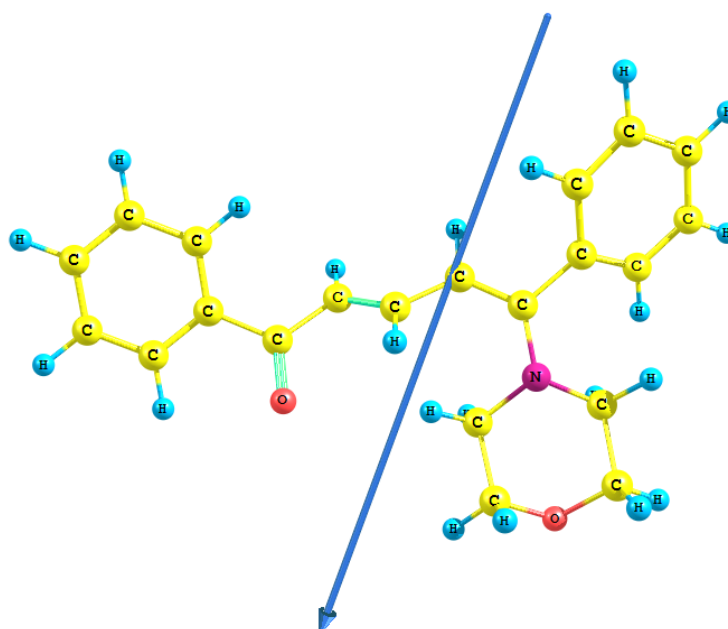


Рисунок 2.1 – Оптимизированная структура 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-он по данным метода B3LYP/6-31G



Дипольный момент 3,70Д

Рисунок 2.2 – Направление дипольного момента 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-он

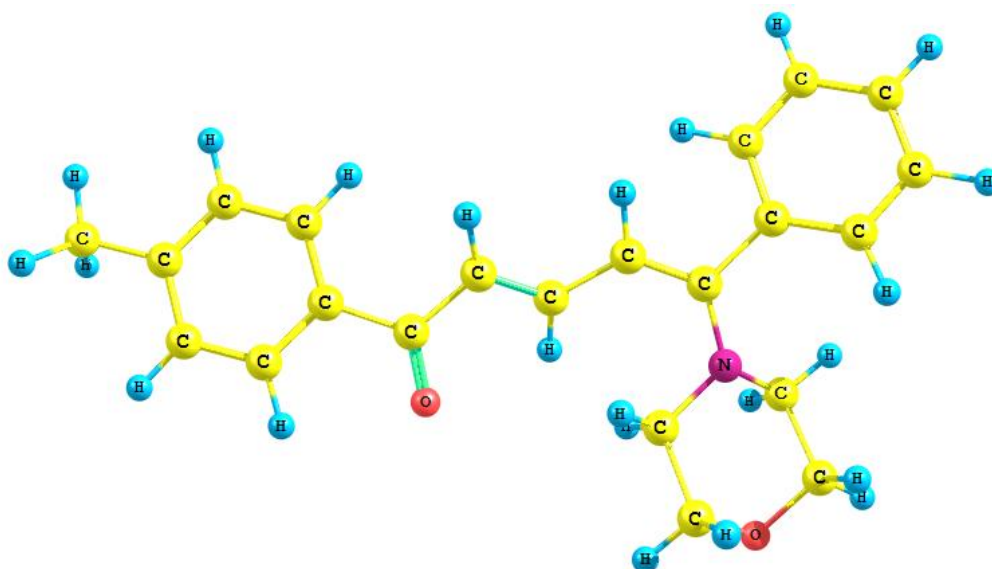
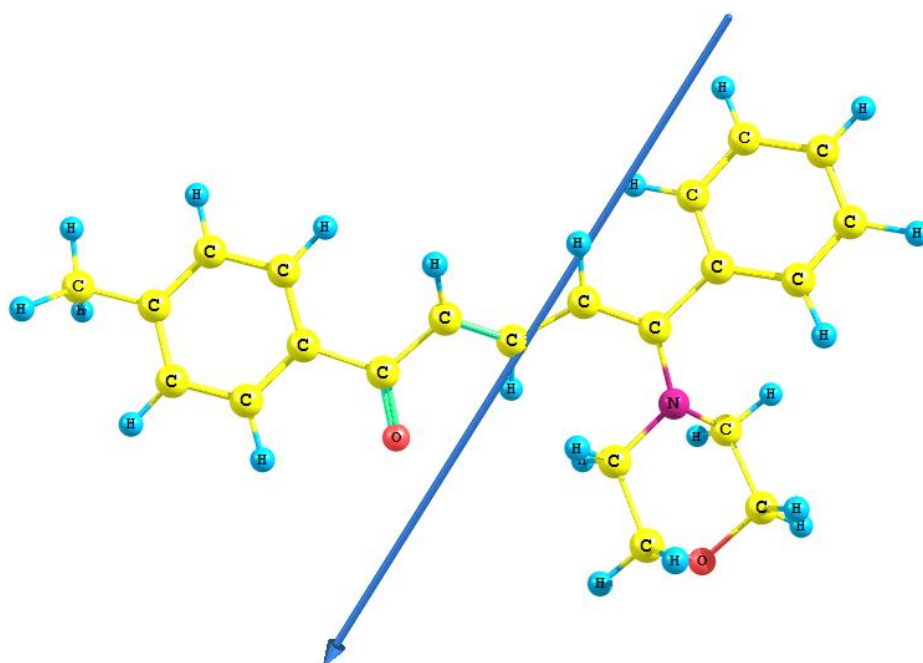


Рисунок 2.3 – Оптимизированная структура 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он по данным метода B3LYP/6-31G



Дипольный момент 4,68 Д

Рисунок 2.4 – Направление дипольного момента 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он

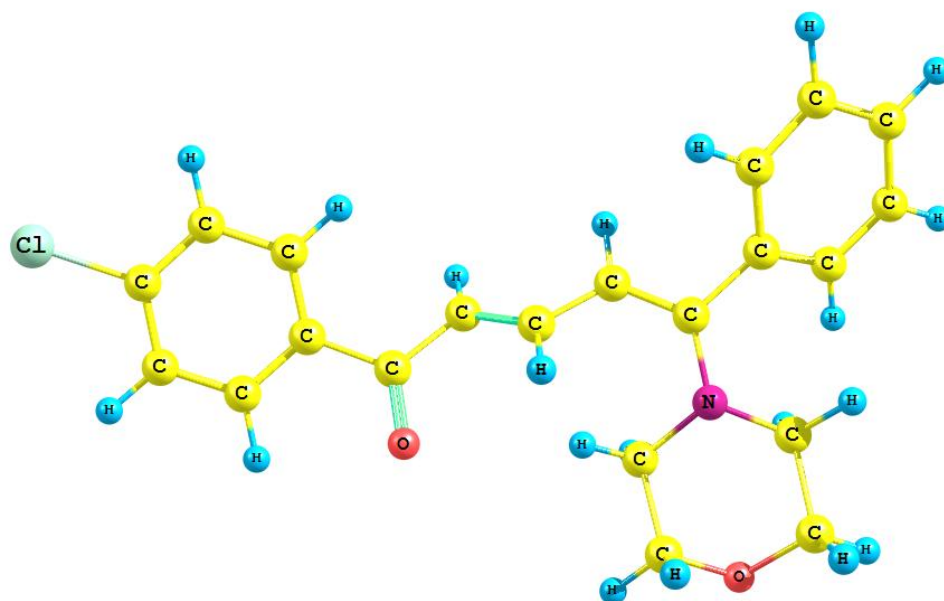
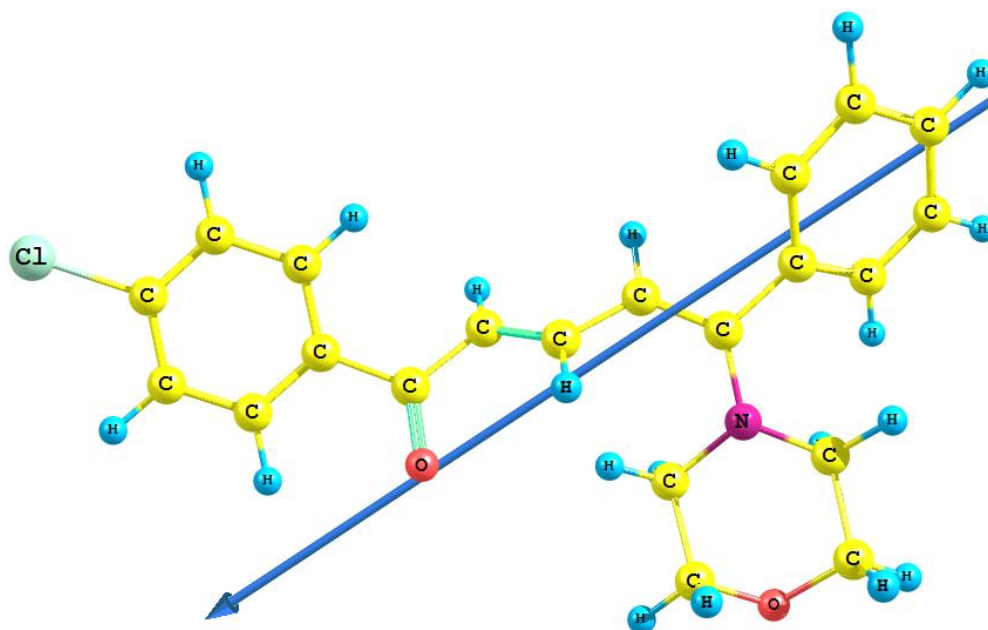


Рисунок 2.5 – Оптимизированная структура 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он по данным метода B3LYP/6-31G



Дипольный момент 5,18Д

Рисунок 2.6 – Направление дипольного момента 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он

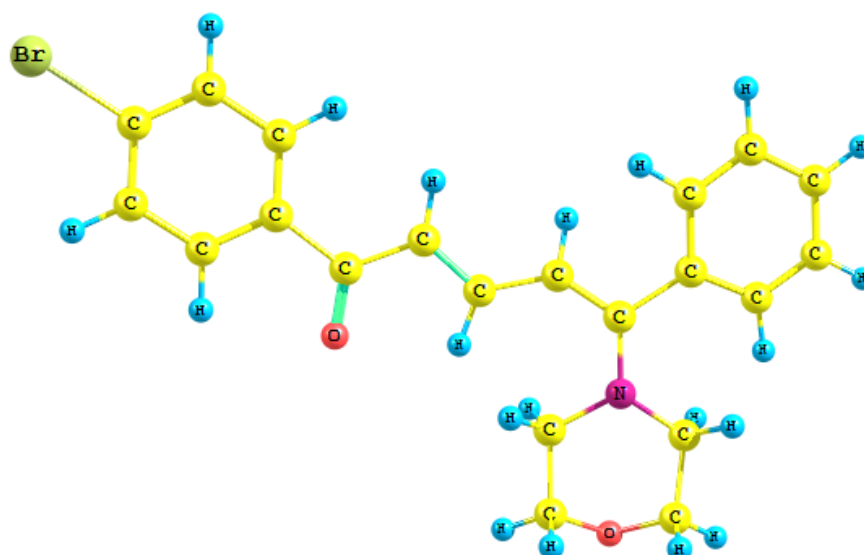
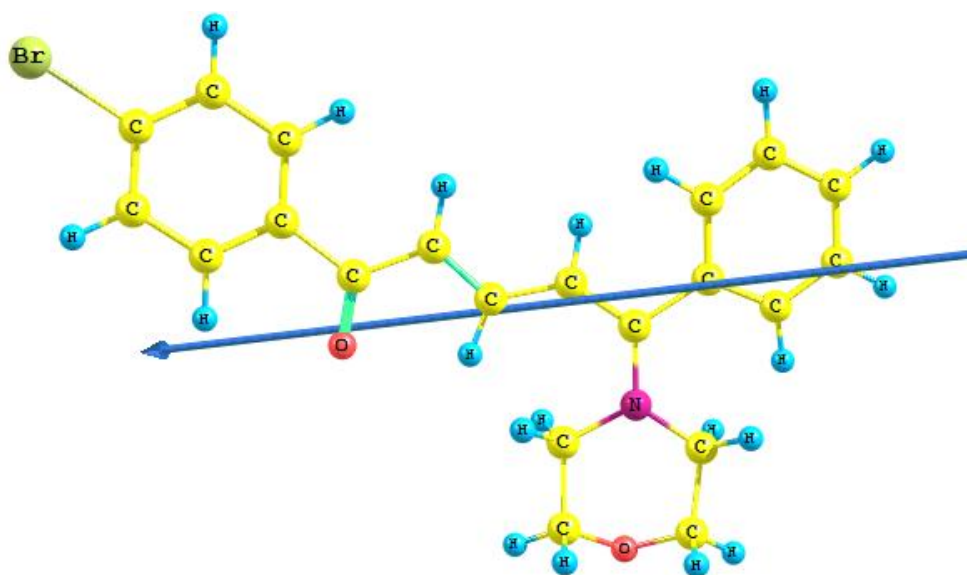


Рисунок 2.7 – Оптимизированная структура 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он по данным метода B3LYP/6-31G



Дипольный момент 5,92 Д

Рисунок 2.8 – Направление дипольного момента 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он

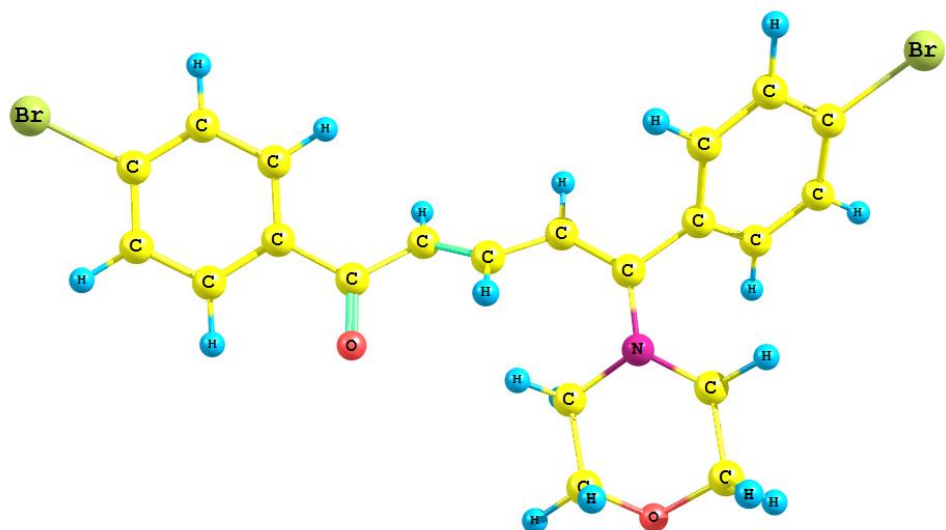
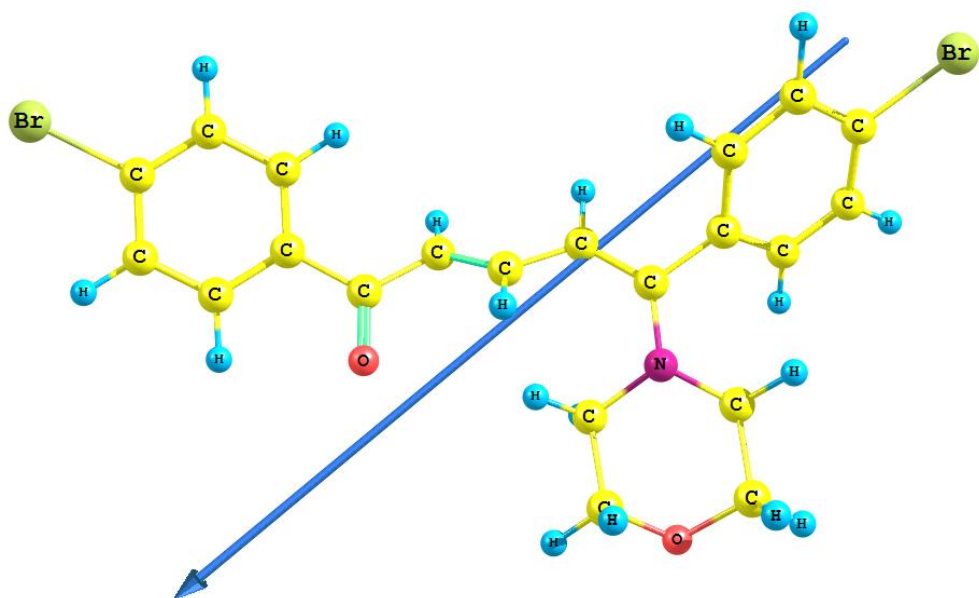


Рисунок 2.9 – Оптимизированная структура 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)- пента-2,4-диен-1-он по данным метода B3LYP/6-31G



Дипольный момент 2,30 Д

Рисунок 2.10 – Направление дипольного момента 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)- пента-2,4-диен-1-он

2.2 Электрохимические методы

Для каждого из рассматриваемых веществ были проведены:

1. Импедансный метод исследования.
2. Потенциодинамические исследования на границе металл - раствор при высоких перенапряжениях (± 200 мВ).
3. Потенциодинамические исследования на границе металл - раствор при средних перенапряжениях (± 50 мВ) .
4. Вычисления эффективности коррозионной защиты на основе данных годографа импеданса и на основе потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях.

Импедансные исследования являются наиболее информативными, дающими представление о сопротивлении коррозии и эквивалентной схеме коррозионного процесса. Экспериментальные величины R_F отождествляются с коррозионным сопротивлением из которых можно вычислить величину степени защитного действия ингибитора:

$$Z = \frac{R_{ing} - R}{R_{ing}},$$

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

Потенциодинамические исследования при высоких перенапряжениях необходимы для определения сдвига стационарного потенциала коррозии, и определения преимущественного типа защиты: катодного, анодного или смешанного.

Задачей потенциодинамических исследований при средних перенапряжениях является определение токов коррозии с высокой точностью, что неосуществимо при экстраполяции с высоких перенапряжений. Токи коррозии определяются в точке пересечения зависимости с осью ординат в логарифмической форме и далее используются для расчета эффективности коррозионной защиты по следующей формуле:

$$Z\% = \frac{i_0 - i_i}{i_0} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{i_i}{i_0}\right) \cdot 100\%, \text{ где}$$

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

i_0 – коррозионный ток в чистой кислоте, мА

i_i – коррозионный ток в растворе ингибитора исследуемой концентрации, мА

1) Результаты исследований 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-он

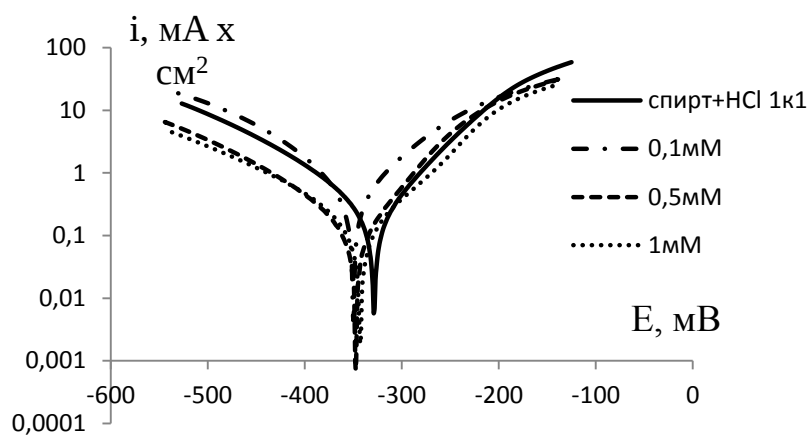


Рисунок 2.11 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

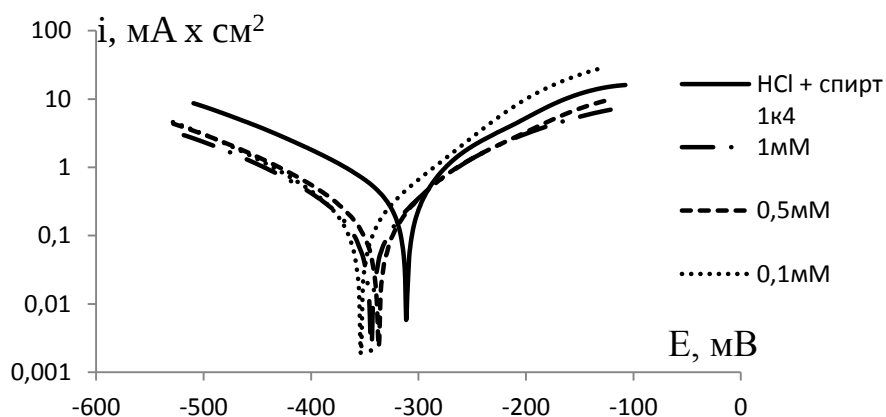


Рисунок 2.12 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

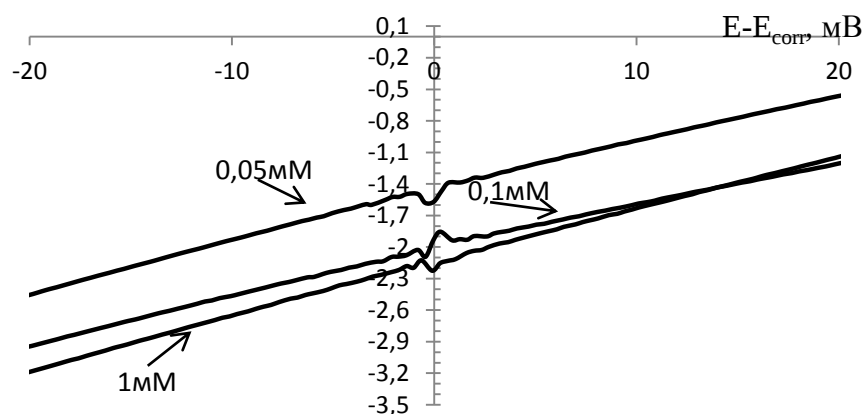


Рисунок 2.13 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-Дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

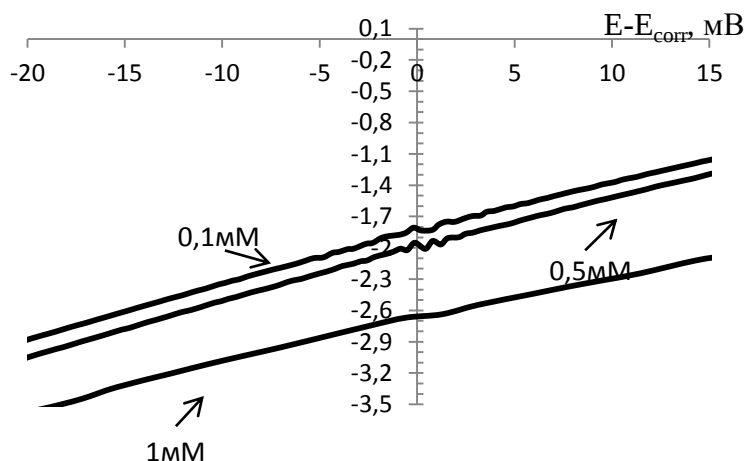


Рисунок 2.14 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,10753}{0,17377} * 100\% = 36,24\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,14227}{0,17377} * 100\% = 18,13\%$$

$$Z_{0,1\text{mM}} = \frac{0,17377 - 0,2865}{0,17377} * 100\% = -25,86\%$$

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z_{1\text{mM}} = \frac{0,23457 - 0,07427}{0,23457} * 100\% = 69,33\%$$

$$Z_{0,5\text{mM}} = \frac{0,23457 - 0,13946}{0,23457} * 100\% = 40,54\%$$

$$Z_{0,1\text{ M}} = \frac{0,23457 - 0,1653}{0,23457} * 100\% = 29,53\%$$

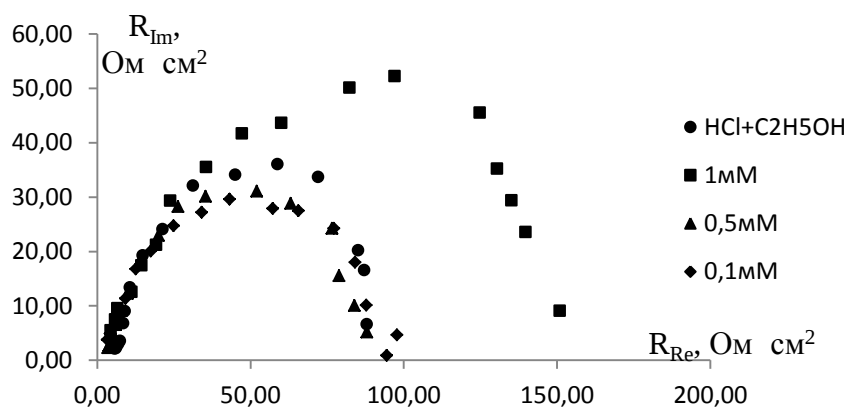


Рисунок 2.15 Годографы импеданса при разных концентрациях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-он в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

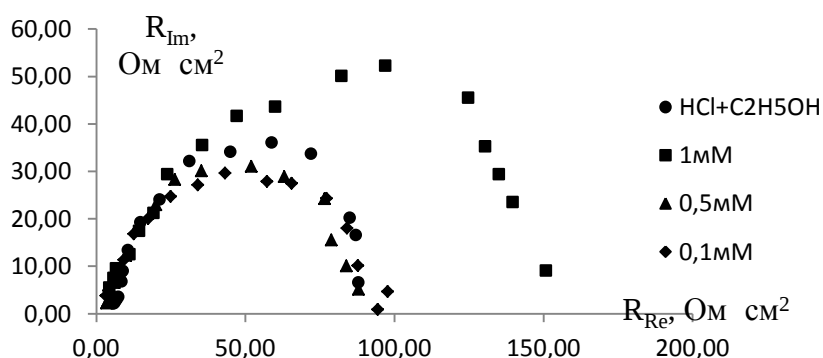


Рисунок 2.16 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-он в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{169,22 - 84,37}{169,22} * 100\% = 50,14\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{123,69 - 84,37}{123,69} * 100\% = 31,79\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{93,95 - 84,37}{93,95} * 100\% = 10,19\%$$

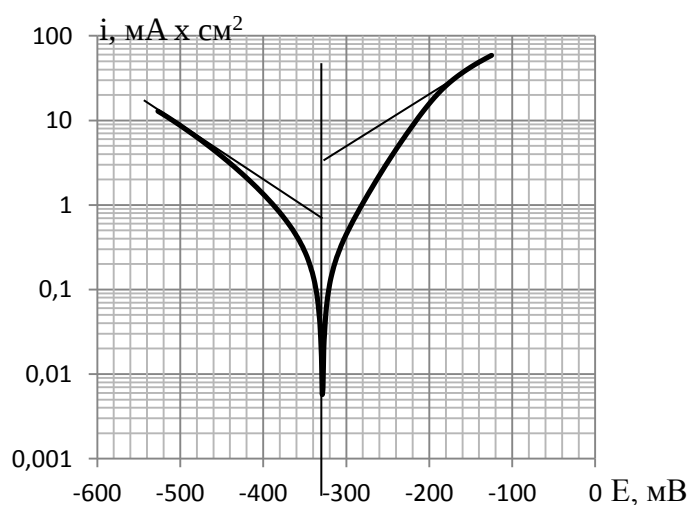
Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{122,25 - 87,69}{169,22} * 100\% = 28,27\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{119,68 - 87,69}{119,68} * 100\% = 26,77\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{115,19 - 87,69}{115,19} * 100\% = 23,88\%$$

Для определения эффективности защитного действия при высоких перенапряжениях проводим экстраполяционные кривые от катодной и анодной ветви к равновесному потенциалу. Приведем пример на соляной кислоте, остальные соединения рассчитывались по аналогичному механизму.



По графикам находим эффективность ингибитора при катодном процессе.

Таблица 1 – защитный эффект при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-она.

Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:1				
C, мМ	i_k	i_a	Z_k	Z_a
1	0,3	1,9	57,14	40,62
0,5	0,37	2,2	47,14	31,25
0,1	1,9	2,9	-171,42	9,375
Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:4				
1	0,28	0,7	60	90
0,5	0,33	0,4	52,85	94,28
0,1	0,33	0,7	52,85	90

По вольтамперным зависимостям при перенапряжении +200 мВ можно сделать вывод, что это ингибитор смешанного типа, но с преобладанием катодного защитного эффекта, что хорошо наблюдается при смещении стационарного потенциала в катодную сторону. Итоговый защитный эффект является результатом конкурирования между замедлением катодной реакции и небольшим ускорением анодной реакции. Интересная зависимость для поверхностного натяжения объясняется тем, что сам ингибитор является более слабым ПАВ по сравнению со спиртом и при малых концентрациях при вытеснении на границу раздела фаз «раствор – воздух» увеличивает значение поверхностного натяжения. Однако при увеличении концентрации ингибитора, поверхностное натяжение снова уменьшается, из-за накапливания молекул ингибитора на границе раздела фаз. Дипольный момент для данного соединения не очень высокий, что тоже оказывает влияние на общие значения эффективности защиты.

2) Результаты исследований 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она

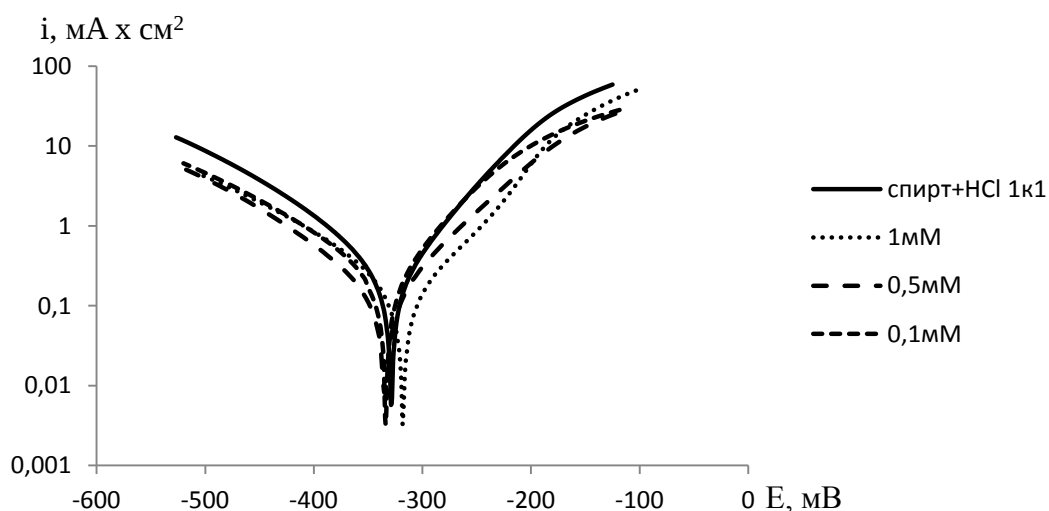


Рисунок 2.17 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

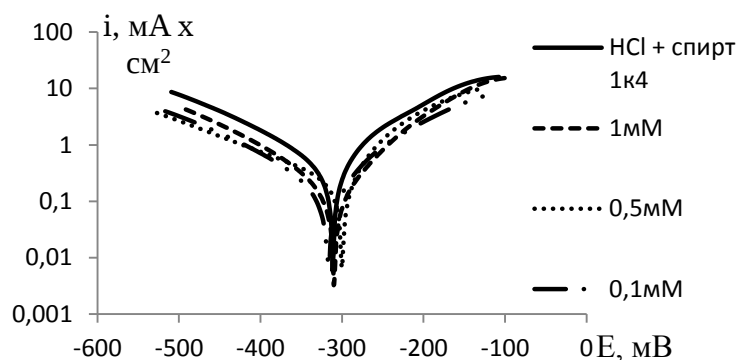


Рисунок 2.18 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

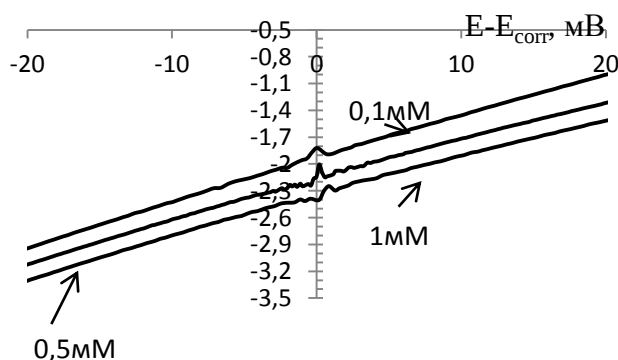


Рисунок 2.19 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-

2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

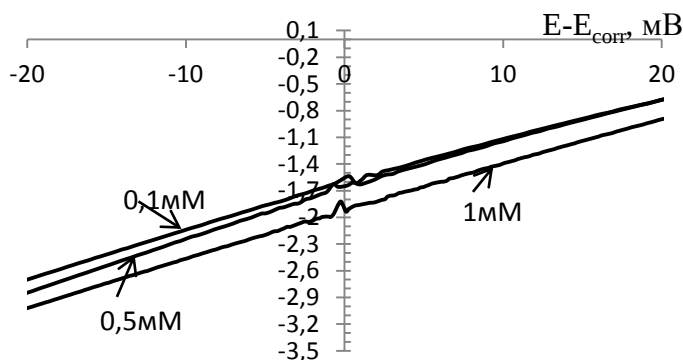


Рисунок 2.20 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,09072}{0,17377} * 100\% = 47,79\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,11648}{0,17377} * 100\% = 32,96\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,14957}{0,17377} * 100\% = 13,92\%$$

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,15724}{0,23457} * 100\% = 32,97\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,1653}{0,23457} * 100\% = 29,53\%$$

$$Z_{0,1\text{mM}} = \frac{0,23457 - 0,21225}{0,23457} * 100\% = 9,51\%$$

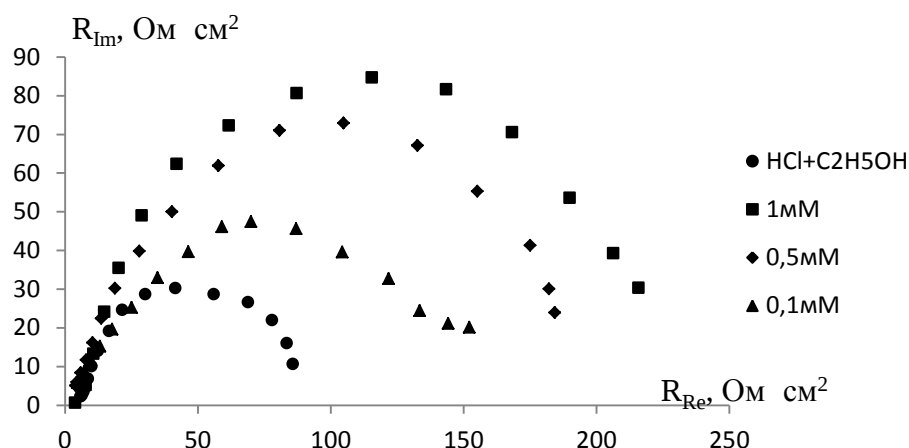


Рисунок 2.21 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

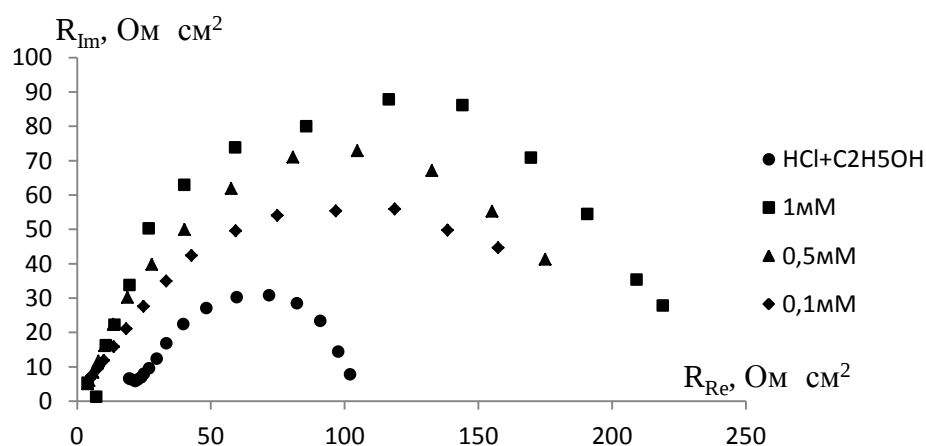


Рисунок 2.22 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z(1\text{mM}) = \frac{228,29 - 84,37}{228,29} * 100\% = 63,04\%$$

$$Z(0,5\text{mM}) = \frac{198,19 - 84,37}{198,19} * 100\% = 57,43\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{194,10 - 84,37}{194,10} * 100\% = 56,53\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{222,64 - 87,69}{222,64} * 100\% = 60,61\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{133,48 - 87,69}{133,48} * 100\% = 34,31\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{129,79 - 87,69}{129,79} * 100\% = 32,44\%$$

Таблица 2 – защитный эффект при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она.

Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:1				
С, мМ	i_k	i_k	Z_k	Z_a
1	0,3	0,8	57,14	75
0,5	0,3	1,1	57,14	65,62
0,1	0,44	2,3	37,14	28,12
Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:4				
1	0,3	1	57,14	85,71
0,5	0,21	1,2	70	82,85
0,1	0,3	0,6	57,14	91,42

Для данного соединения характерен смешанный тип ингибитора. Ситуация несколько улучшается при разбавлении спиртом. Данные годографы импеданса дают схожие результаты. Это можно объяснить либо уменьшением концентрации протонов водорода, либо улучшенной растворимостью при увеличении количества спирта.

Увеличение дипольного момента приводит к усилению поверхностно активных свойств, следствием этого является сближение графиков зависимости поверхностного натяжения от концентрации для обеих сред. При увеличении концентрации спирта вклад катодной реакции в среднюю эффективность уменьшается, но возрастает поверхностная активность поднимая значения эффективности. Направление дипольного момента не меняется, что и следовало ожидать при незначительном изменении структуры молекулы.

3) Результаты исследований 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она

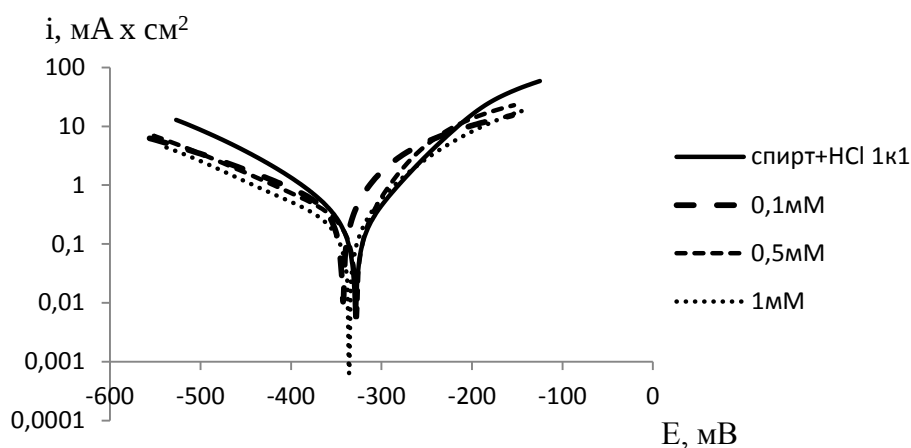


Рисунок 2.23 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

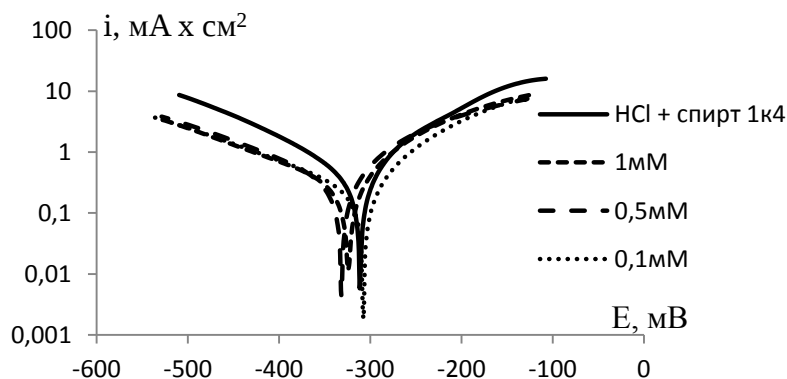


Рисунок 2.24 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5-фенилпента-

2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

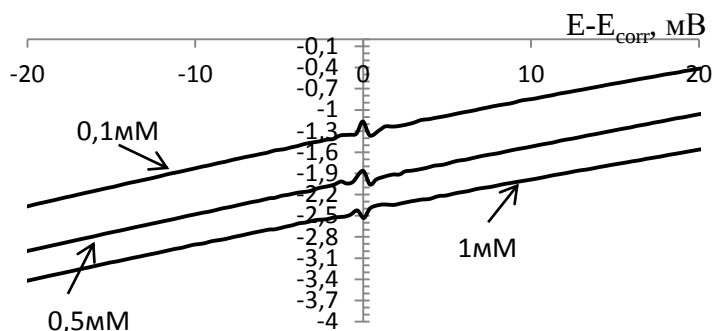


Рисунок 2.25 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

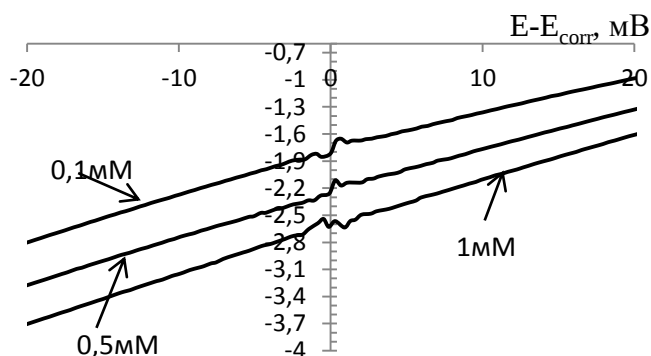


Рисунок 2.26 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z_{1\text{ мМ}} = \frac{0,17377 - 0,09072}{0,17377} * 100\% = 47,79\%$$

$$Z_{0,5\text{ мМ}} = \frac{0,17377 - 0,14957}{0,17377} * 100\% = 13,92\%$$

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,07427}{0,23457} * 100\% = 68,34\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,09537}{0,23457} * 100\% = 59,34\%$$

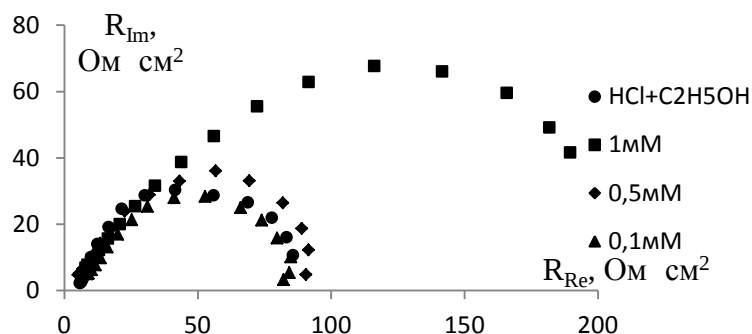


Рисунок 2.27 – Годографы импеданса при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

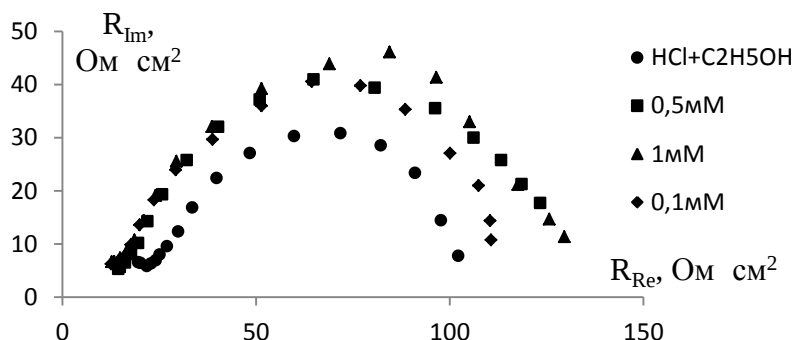


Рисунок 2.28 – Годографы импеданса при разных концентрациях 5-(Морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{230,77 - 84,37}{230,77} * 100\% = 63,04\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{90,06 - 84,37}{90,06} * 100\% = 57,43\%$$

Данное соединение не проявляет ингибирующей активности при концентрации 0,1мМ в водно – спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z(1\text{мМ}) = \frac{121,94 - 87,69}{121,94} * 100\% = 63,44\%$$

$$Z(0,5\text{мМ}) = \frac{119,37 - 87,69}{119,37} * 100\% = 7,32\%$$

Таблица 3 – защитный эффект при экстраполяции при высоких перенапряжениях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она

Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:1				
С, мМ	i_k	i_k	Z_k	Z_a
1	0,22	1,1	68,57	65,62
0,5	0,28	3,1	60	3,12
0,1	0,52	2,1	25,71	34,37
Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:4				
1	0,3	1,3	57,14	81,42
0,5	0,4	1,3	42,85	81,42
0,1	0,22	1,1	68,57	84,28

При введении в молекулу хлора проявляется смешанный тип ингибитора, но с выраженным катодным эффектом. Сдвиг стационарного коррозионного потенциала осуществляется в катодную сторону.

Вклад катодного механизма в средние значения эффективности, получаемые при малых перенапряжениях и переменного токовых исследованиях играют роль только при высоких концентрациях ингибитора. Высокое значение поверхностной активности при высоких концентрациях

согласуются с высоким значением дипольного момента молекулы. При этом направление диполя достаточно сильно меняется.

4) Результаты исследований 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она

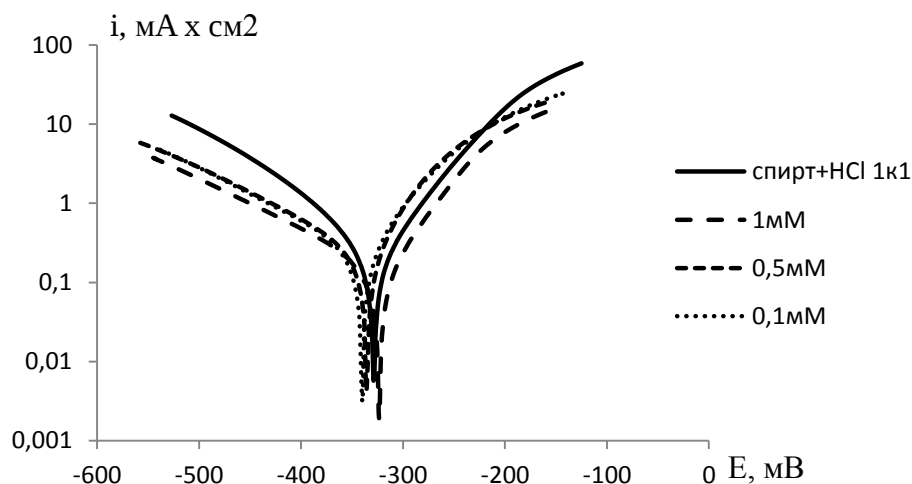


Рисунок 2.29 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

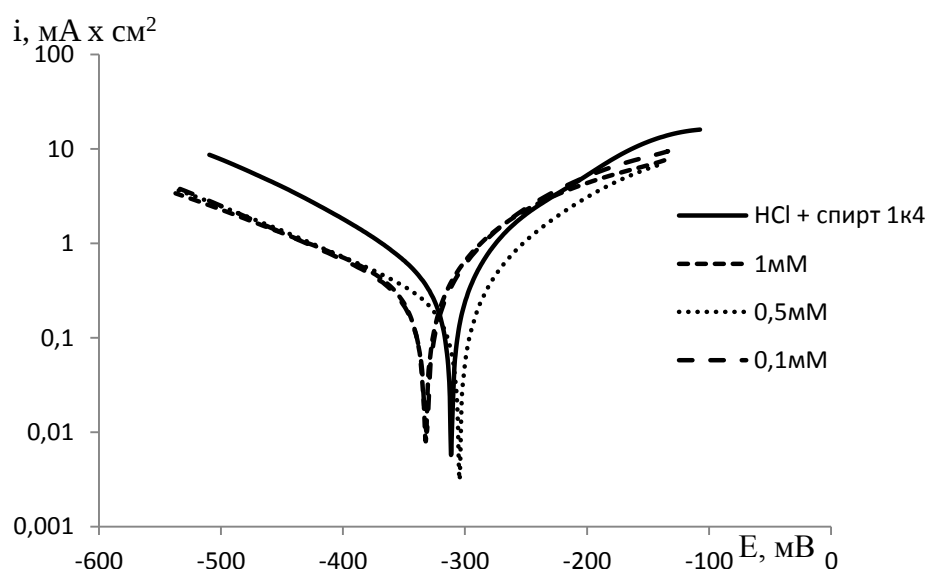


Рисунок 2.30 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

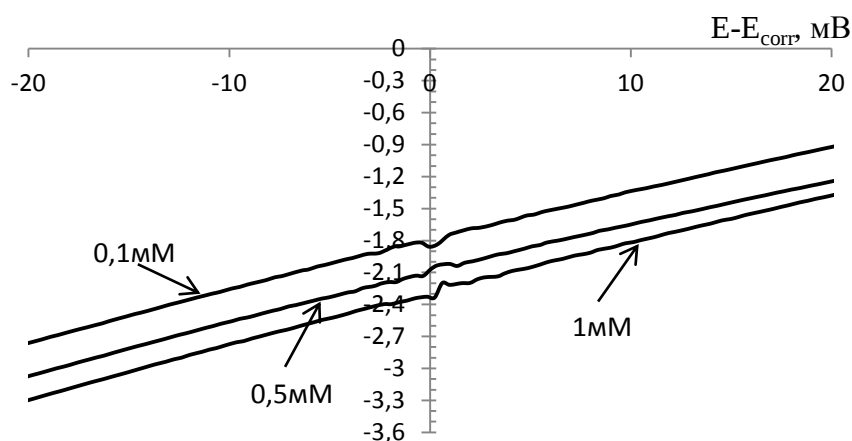


Рисунок 2.31 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

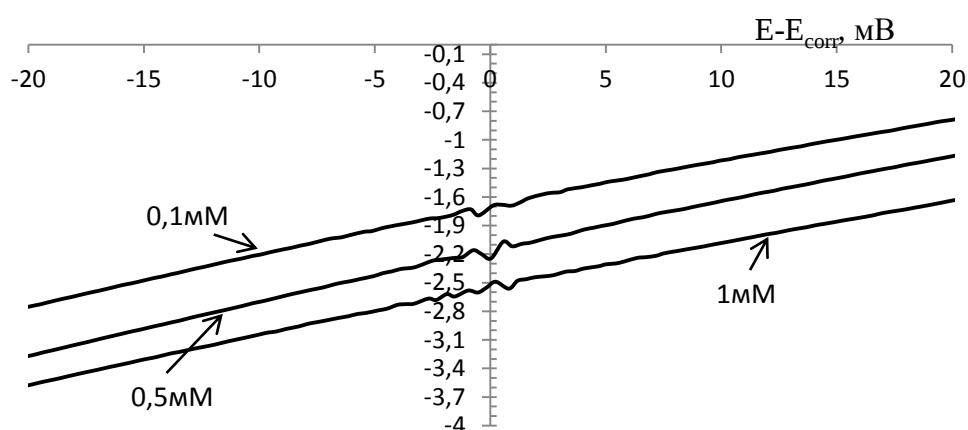


Рисунок 2.32 – Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,12245}{0,17377} * 100\% = 42,31\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,10025}{0,17377} * 100\% = 29,53\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,16523}{0,17377} * 100\% = 4,915\%$$

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,11648}{0,23457} * 100\% = 50,34\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,20189}{0,23457} * 100\% = 14,41\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,20189}{0,23457} * 100\% = 13,93\%$$

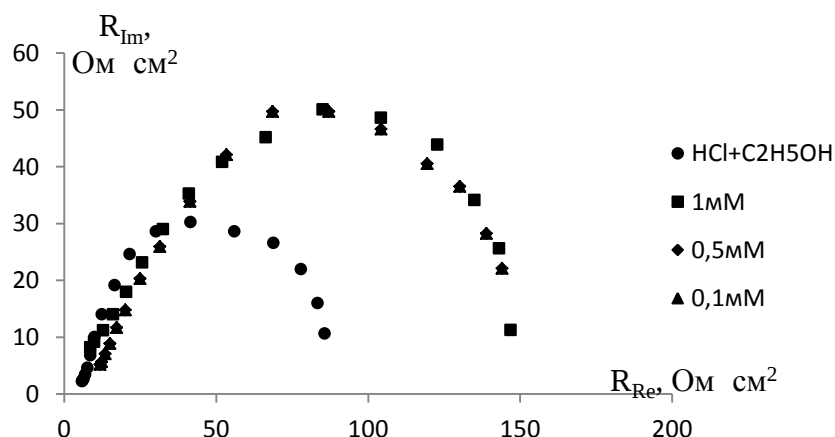


Рисунок 2.33 – Годографы импеданса при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

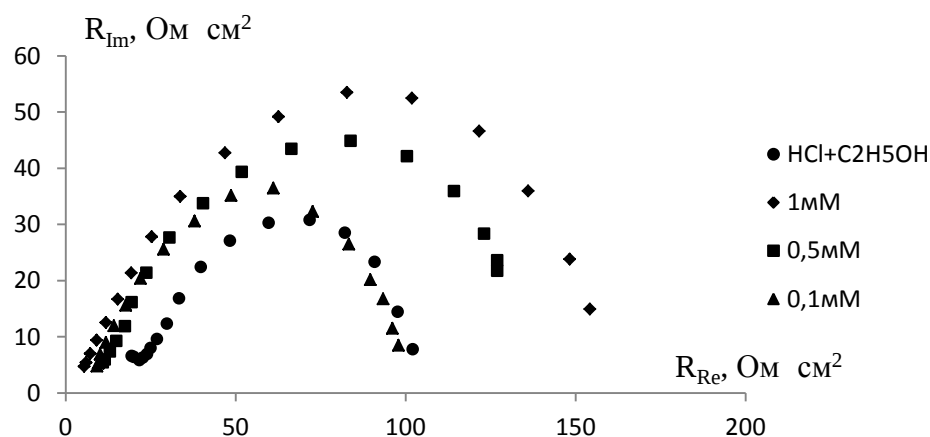


Рисунок 2.34 – Годографы импеданса при разных концентрациях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z(1\text{mM}) = \frac{152,20 - 84,37}{152,20} * 100\% = 44,57\%$$

$$Z(0,5\text{mM}) = \frac{150,36 - 84,37}{150,36} * 100\% = 43,89\%$$

$$Z_{0,1\text{mM}} = \frac{94,80 - 84,37}{94,80} * 100\% = 11,00\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z(1\text{mM}) = \frac{134,11 - 87,69}{134,11} * 100\% = 34,61\%$$

$$Z(0,5\text{mM}) = \frac{106,34 - 87,69}{106,34} * 100\% = 17,54\%$$

$$Z_{0,1\text{mM}} = \frac{95,10 - 87,69}{95,10} * 100\% = 7,78\%$$

Таблица 4 – защитный эффект при экстраполяции при высоких перенапряжениях 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она

Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:1				
C, мМ	i_k	i_k	Z_k	Z_a
1	0,18	2	74,28	37,5
0,5	0,35	3,5	50	-9,37
0,1	0,35	3,7	50	-15,62
Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:4				
1	0,35	2	50	71,42
0,5	0,24	1,1	65,71	84,28
0,1	0,33	1,8	52,85	74,28

Для 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-она характерен смешанный тип ингибитора, но с преобладанием катодного. Характер снижения токов согласуется с характером увеличения сопротивления по импедансным данным.

Совпадение значений эффективности по импедансным данным и средними значениями токов при малых перенапряжениях также высокая поверхностная активность и дипольный момент свидетельствуют о преимуществе пленочного механизма защиты над катодным. Более того при разбавлении спиртом зависимость сохраняется.

5) Результаты исследований 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)- пента-2,4-диен-1-она

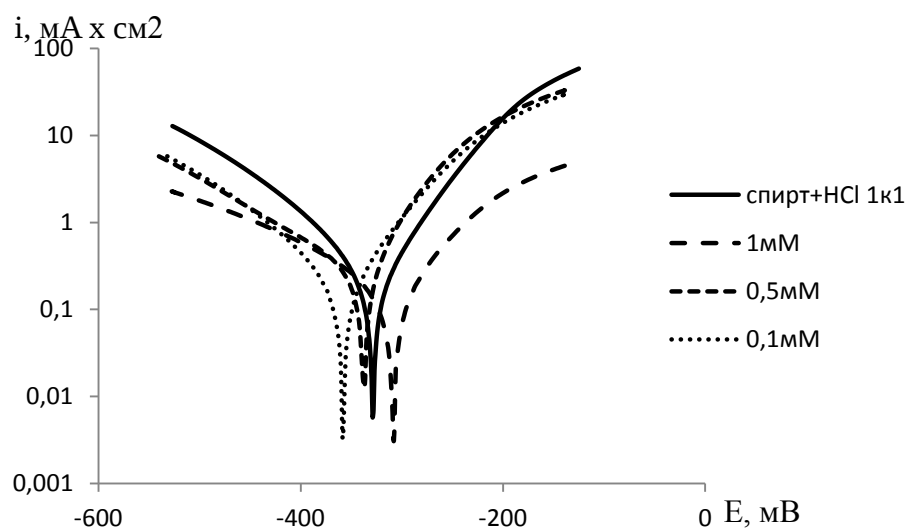


Рисунок 2.35 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)- пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

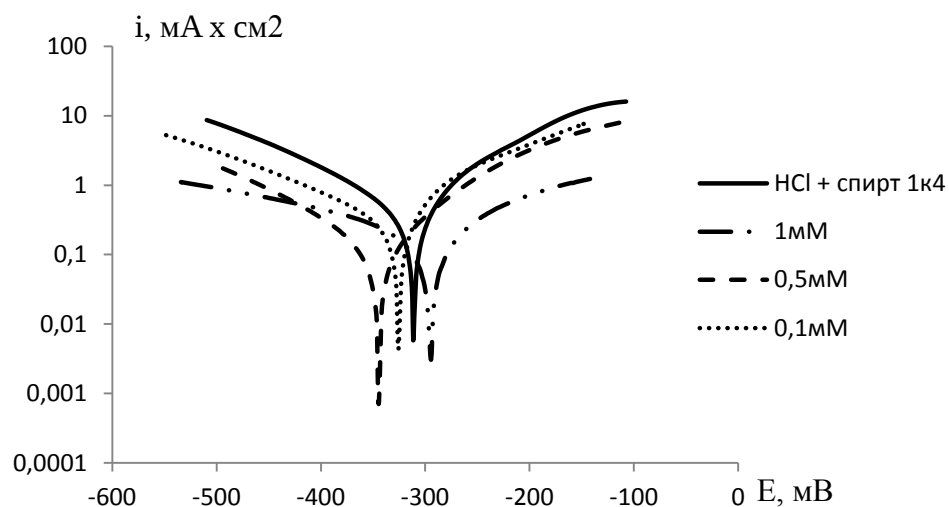


Рисунок 2.36 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе хлороводорода в соотношении 1:4 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 200 мВ.

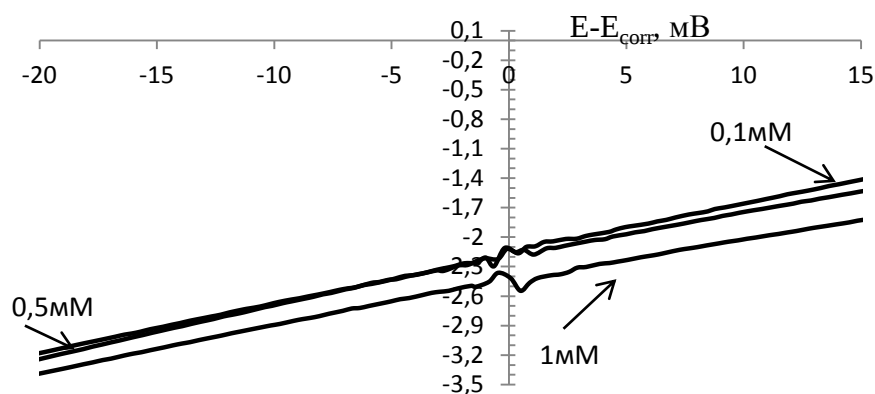


Рисунок 2.37 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

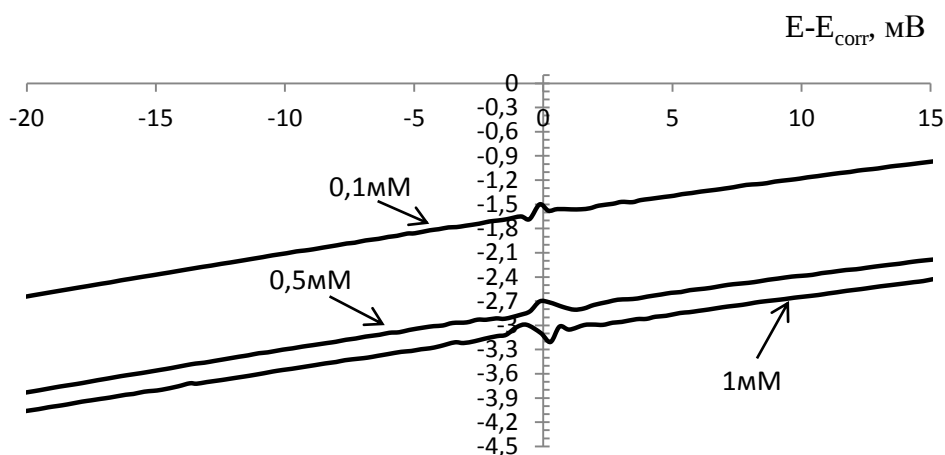


Рисунок 2.38 – Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)- пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1 при перенапряжениях потенциала коррозии ± 50 мВ.

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,090718}{0,17377} * 100\% = 47,79\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,106459}{0,17377} * 100\% = 38,74\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,17377 - 0,1108}{0,17377} * 100\% = 36,24\%$$

Расчет эффективности ингибирующего действия по данным потенциодинамических исследований в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z_{1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,057844}{0,23457} * 100\% = 75,34\%$$

$$Z_{0,5\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,06081}{0,23457} * 100\% = 74,07\%$$

$$Z_{0,1\text{мМ}} = \frac{0,23457 - 0,2019}{0,23457} * 100\% = 13,92\%$$

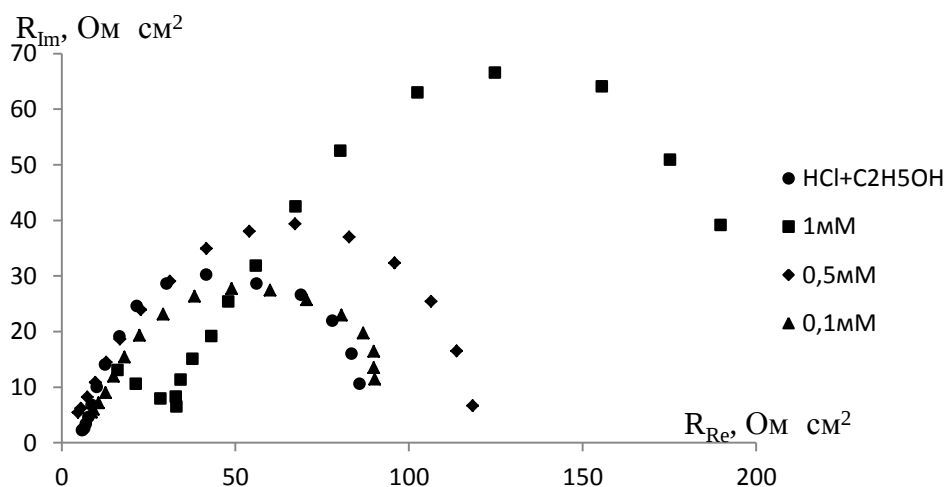


Рисунок 2.39 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1.

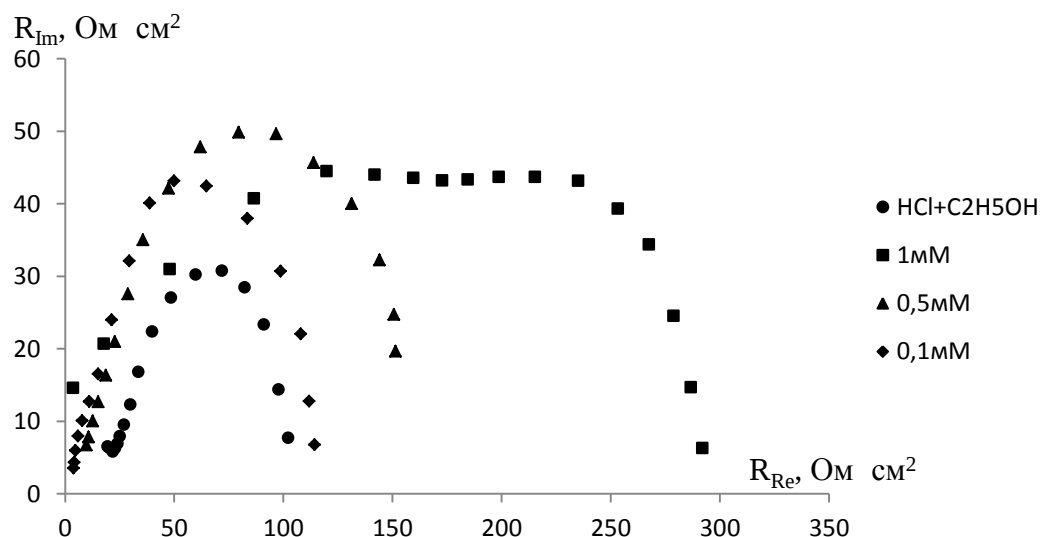


Рисунок 2.40 – Годографы импеданса при разных концентрациях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4.

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:1:

$$Z(1\text{mM}) = \frac{204,95 - 84,37}{204,95} * 100\% = 58,83\%$$

$$Z(0,5\text{mM}) = \frac{120,93 - 84,37}{120,93} * 100\% = 30,23\%$$

$$Z\ 0,1\text{mM} = \frac{92,21 - 84,37}{92,21} * 100\% = 8,51\%$$

Эффективность защиты ингибитора согласно данным импеданса в спиртовом растворе соляной кислоты в соотношении 1:4:

$$Z(1\text{mM}) = \frac{257,86 - 87,69}{257,86} * 100\% = 65,93\%$$

$$Z(0,5\text{mM}) = \frac{161,77 - 87,69}{161,77} * 100\% = 45,79\%$$

$$Z\ 0,1\text{mM} = \frac{118,25 - 87,69}{118,25} * 100\% = 25,84\%$$

Таблица 5 - защитный эффект при экстраполяции при высоких перенапряжениях 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она

Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:1				
C, мМ	i_k	i_k	Z_k	Z_a
1	0,3	0,8	57,14	75
0,5	0,33	2,6	52,85	18,75
0,1	0,3	4,7	57,14	-48,12
Система соляная кислота – этанол в соотношении 1:4				
1	0,48	0,8	31,42	88,57
0,5	0,18	1	74,28	85,71
0,1	0,24	0,3	65,71	95,71

Для 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она происходит сильное изменение механизма, одновременно снижаются и катодные и анодные токи. Сдвиг стационарного коррозионного потенциала не подчиняется строгой зависимости. Соответственно, для данного ингибитора характерен смешанный механизм защиты. Однако в данном случае преобладание смешанного механизма не конкурирует с катодным и анодным процессом и общая эффективность остается на достаточно высоком уровне. Поверхностная активность не высокая, что подтверждается величиной дипольного момента.

2.3 Исследование поверхностного натяжения

На границе раствор – воздух обычно и на границе раствор – металл достаточно часто имеет место лэнгмюровская адсорбция.

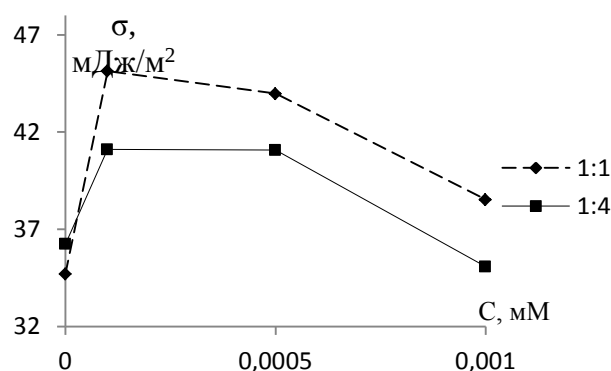


Рисунок 2.41 – Зависимость поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор от концентрации 1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента- 2,4-диен-1-он.

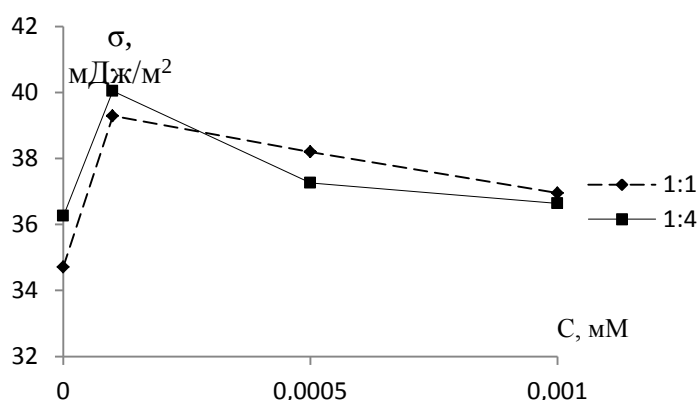


Рисунок 2.42 – Зависимость поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор от концентрации 1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она.

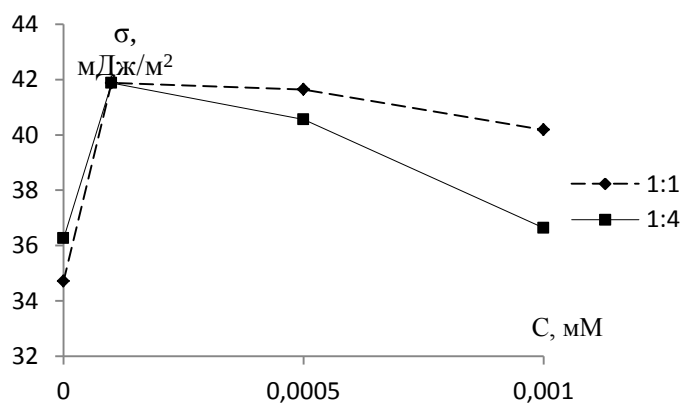


Рисунок 2.43 – Зависимость поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор от концентрации 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она.

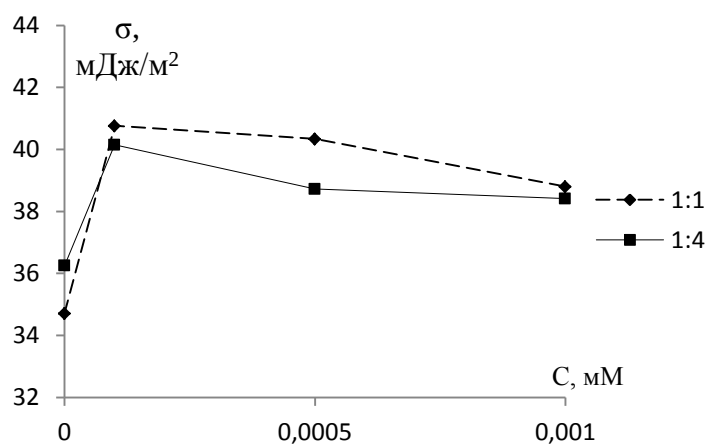


Рисунок 2.44 – Зависимость поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор от концентрации 5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она.

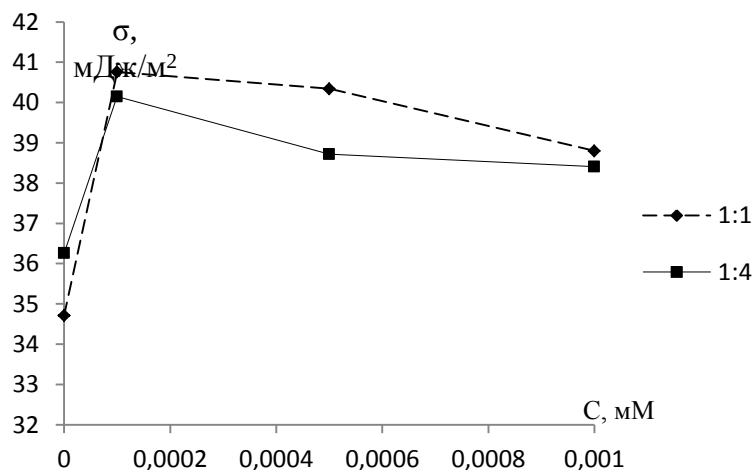


Рисунок 2.45 – Зависимость поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор от концентрации 1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она.

Из графиков видно, что поверхностное натяжение для маленьких концентраций увеличивается, а при увеличении концентрации ингибитора оно уменьшается и практически достигает величины поверхностного натяжения для водно – спиртового раствора соляной кислоты.

2.4 Синтез аминодиеновых кетонов

Исследуемые соединения получают по известной методике с выходными данными, представленные в таблице 6 [43]. Чистоту полученных веществ и полноту превращения винилацетиленового кетона контролируют

методом тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil, элюент – смесь EtOAc–гексан, 1:2. Рассчитан выход продуктов и определена температура плавления полученных соединений.

Таблица 6 – экспериментальные данные полученных соединений.

Соединение	Выход, %	T _{пл.} °C
1,5-дифенил-5-(морфолин-4-ил)пента-2,4-диен-1-он	91	84,5
1-(4-метилфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она	90	112
5-(морфолин-4-ил)-1-(4-хлорфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она	89	120,2
5-(морфолин-4-ил)-1-(4-бромфенил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-она	86	112
1,5-ди(4-бромфенил)-5-(морфолин-4-ил)-пента-2,4-диен-1-она	48	149

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1 Реагенты и оборудование

Ингибирующие свойства исследуемых соединений изучали с помощью универсального комплекса потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA–2, произведенный Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Квантово-химическое исследование электрохимического и геометрического строения было проведено с помощью пакета программ Gaussian, базисом 6-31G. Визуализация результатов расчета осуществили в программе ChemCraft.

3.2 Синтез исходных соединений

Синтез аминодиеновых кетонов осуществлен согласно методике авторов [43].

Раствор 1,87 ммоль соответствующего производного винилацетиленового кетона и 2,24 ммоль морфолина кипятили приблизительно 3-10 часов в 7 мл 95%-ного этилового спирта до превращения кетона. Полноту превращения определяли методом тонкослойной хроматографии. После охлаждения реакционной смеси кристаллы отфильтровали и промыли 3 мл холодного 50%-ного EtOH и просушили.

3.3 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.

Метод основан на пропускании в исследуемую жидкость через капилляр отдельных пузырьков газа (воздуха). Наибольшее давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька в жидкости, пропорционально поверхностному натяжению жидкости на границе с воздухом.

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

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

- средние значения конечного показания $h_{0,кон}$ 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:

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

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

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

- среднее значение изменения высоты столба жидкости в тягомере;
- случайные абсолютные погрешности измерений конечного показания тягомера 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.

Далее провести все испытания для раствора с исследуемым ингибитором.

3.4 Электрохимические методы исследования

С помощью комплекса потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA–2 производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва были проведены электрохимические методы.

Исследования проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке в присутствии платинового противоэлектрода и электрода сравнения, который в данной работе является ненасыщенный хлорсеребряный электрод. Рабочим электродом служит углеродистая сталь в виде небольшого цилиндра. Данные испытания проводились в смешанном растворе соляной кислоты и этилового спирта при комнатной температуре в присутствии исследуемых соединений и без них.

Для определения оптимальной скорости развертки потенциала были проведены исследования влияния скорости развертки потенциала на отклик по току в водно – спиртовом растворе соляной кислоты. Развертка проводилась от равновесного потенциала в катодную и анодную сторону на 200 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.

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.

Заключение

По результатам проведённой работы можно сделать следующие выводы:

- 1) Установлено, что производные аминодиеновых кетонов относятся к ингибиторам смешанного типа.
- 2) При увеличении концентрации спирта эффективность защитного действия увеличивается.
- 3) Наиболее эффективным ингибитором коррозии из исследуемого ряда является 1-(4-хлорфенил)-5-(морфолин-4-ил)-5- фенилпента-2,4-диен-1-он.
- 4) Немаловажную роль для значений эффективности играет величина и направление дипольного момента молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мукатдисов Н.И. Опыт эксплуатации системы измерения скорости коррозии «Монитор – 2М», поставленной в рамках НИУ КНИТУ / Н.И. Мукатдисов, А.Р. Фархутдинова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №2. – С.174 – 177.
2. Вигдорович В.И. Анодное растворение металлов группы железа в широком интервале концентраций HCl / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – №9. – С. 1 – 7.
3. Conway B.E. Interfacial processes involving electro catalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H / B.E. Conway, B.V. Tilak // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol.47. – P. 357.
4. Цыганкова Л.Е. Анодное растворение железа в этиленгликолевых растворах хлористого водорода / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, Т.С. Данилова // Химия и химическая технология. 1976. Т. 19, №10. С. 1557-1561
5. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Участие ионных ассоциатов в анодной ионизации ряда металлов // Электрохимия. – 1988. – №7. – С. 898 – 902.
6. Panossian Z. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated hydrochloric acid / Z. Panossian, N.L. Almeida, R. M. F. d. Sousa, G. d. S. Pimenta, L.B.S. Marques // Corros. Sci. – 2012. – Vol.58. – P. 1–11.
7. Вигдорович В.И. Анодное растворение железа в хлористоводородных спиртовых растворах с высокой ионной силой / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Журн. прикл. химии. – 1981. – №1. – С. 72 – 77.
8. Вигдорович В.И. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах / В.И. Вигдорович, Т.П. Дьячкова, О.Л. Пупкова, Л.Е. Цыганкова // Электрохимия. – 2001. – №12. – С. 1437-1445.
9. Вигдорович М.В. Кинетические особенности параллельного протекания химического и электрохимического растворения металлов / М.В.

Вигдорович, В.И. Вигдорович // Журн. Прик. химии. – 1992. – №10. – С. 2170 – 2173.

10. Бердникова Г.Г. Ингибирование коррозии меди в кислых средах, содержащих изопропиловый спирт / Г.Г. Бердникова, И.В. Гарбук // Вестник ТГУ. – 2002. – №1. – С. 203.

11. Шеина О. А. Влияние добавок воды на коррозию и электрохимическое поведение в этиленгликолевых и этанольных растворах хлороводорода / А.О. Шеина // Вестник ТГУ. – 2004. – №1. – С. 9.

12. Вигдорович В.И. Анодное поведение меди в кислых метанольных растворах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, И.И. Шарифулина // Журн. прикл. химии. – 1976. – №11. – С. 2417 – 2420.

13. Вигдорович В.И. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Вестник ТГУ. 1999. – №10. – С. 123.

14. Podesta J.J. Kinetics of the anodic Dissolution of Iron in concentrated ionic media: Galvanostatic and Potentiostatic Measurements / J.J. Podesta, A.J. Arvia // Electrochemical Acta. – 1995. – Vol. 10, №2. – P. 171 – 182.

15. Шеина О.А. Коррозионное и электрохимическое поведение циркония в этанольных растворах хлороводорода / О.А. Шеина, Л.Е. Цыганкова, Е.К. Оше // Вестник ТГУ. – 2002. – №3 – С. 354.

16. Li Y. Corrosion of nickel-containing stainless steel in concentrated sulphuric acid / Y. Li, M.B. Ives, K.S. Coley, J.R. Rodda // Corros. Sci. – 2004. – №46. – P. 1969 – 1979.

17. Mankowski J. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization / J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska // Corros. Sci. – 1995. – №15. – P. 493 – 501.

18. Abdallaha M.S. Inhibition of acidic and pitting corrosion of Nickel. / M.S. Abdallaha, O. Al Karanea, A.A. Abdel Fataha // Chem. Eng. Commun. – 2010. – №34 – P. 1446 – 1454.

19. Дамаскин Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин – М.: Наука. – 1968. – С. 334.
20. Фархутдинова А.Р. Составы ингибиторов коррозии для различных сред / А.Р. Фархутдинова, Н.И. Мукалдисов, А.А. Елпидинский, А.А. Гречухина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №4. – С. 272 – 276.
21. Chetouani A. Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesized pyridazine derivatives. / A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit // Corros. Sci. – 2003. – №3. – P. 1675 – 1684.
22. Pryor M. The Inhibition of the Corrosion of Iron by Some Anodic Inhibitors. / M. Pryor, M. Cohen // Journal of the Electrochemical Society. – 1953. №5. – P. 203 – 215.
23. Darvish N.A. The influence of chloride ions on the Kinetics of Iron Dissolution / N.A. Darvish, F. Hilbert, W.J. Lorenz, H. Rosswag // Electrochemical Acta. – 1973. – Vol.18. – №4. – P. 421 – 425.
24. Куприн В.П. О прогнозировании адсорбции органических веществ на металлах / В.П. Куприн, Е.А. Нечаев // Защита металлов. – 1991. – №5. – С. 782 – 788.
25. Sanyal B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments. / B. Sanyal // Progress in Organic Coatings. 1981. – Vol.9. – №7. – P. 165 – 236.
26. Пальм В.А. К существованию и реакционной способности органических соединений / В.А. Пальм, М.М. Карелсон // Реакционная способность органических соединений. – 1974. – №2. – С. 519 – 533.
27. Lagrenee M. Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media / M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss // Corrosion Science. – 2002. – №4. – Vol.44. – P. 573 – 588.

28. Ali S.A. The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium / S.A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman // Corrosion Science. – 2003. – №9. – Vol.45. – P. 253 – 266.
29. Abiola O.K. Adsorption of 3-(4-amino-2-methyl-5-pyrimidyl methyl)-4-methyl thiazolium chloride on mild steel / O.K. Abiola // Corrosion Science. – 2006. – №4. – Vol.48. – P. 3078 – 3090.
30. Sahin M. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl medium / M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz // Applied Surface Science. – 2002. – №12. – Vol.195. – P. 1–7.
31. Ahamad I. Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions / I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – №7. – Vol.124. – P. 1155 – 1165.
32. Никулина А.Е. Разработка новых ингибиторов кислотной коррозии стали на основе циклических производных тиомочевины / А.Е. Никулина, Л.Е. Одышева, В.С. Мальков, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Вестник Удмуртского Университета. – 2007. – №8. – С. 127 – 145.
33. Пономаренко В.И. Смеси замещенных тиомочевины и роданида калия как ингибиторы кислотной коррозии железа и сталей / В.И. Пономаренко, В.М. Зимина, Ю.В. Федоров, З.В. Панфилова // Защита металлов. – 1993. – №6. – С. 937 – 939.
34. Benali O. Electrochemical, Theoretical and XPS Studies of 2-mercapto-1-methylimidazole Adsorption on Carbon Steel in 1M HCl / O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembra, Y. Harek // Appl. Surf. Sci. – 2007. – №14. – Vol.253. – P. 6130 – 6139.
35. Bockris O.M., Green M., Swinkels D.A. Adsorption of Naphtalene on solid metal electrodes / O.M. Bockris, M. Green, D.A. Swinkels // J. Electrohem. Soc., Vol. 111. No. 6. 1964. P. 743–748.
36. Musa A.Y. Corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCL by amino compound: Electrochemical and DFT studies / A.Y. Musa, A.B. Mohamad,

A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff // Metall. Mater. Trans. A. – 2012. – №9. – Vol.43. – P. 3379 – 3386.

37. Hegazy M.A. Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium / M.A. Hegazy, M.F. Zaky // Corros. Sci. – 2010. – №15. – Vol.52. – P. 1333 – 1341.

38. Kosari A. Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow / A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi // Corros. Sci. – 2014. – №11. – Vol.78. – P. 138 – 150.

39. Priyanka S. Nicotinonitriles as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, computational and surface morphological studies / S. Priyanka, J. Makowska, P. Slovensky // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – №6. – Vol.220. – P. 71 – 81.

40. Tsygankova L.E. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Iron and Hydrogen Diffusion through a Steel Membrane in Ethylene Glycol and Ethanol Solutions of Hydrochloric Acid Electro analytical Chemistry Research Developments / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, M.V. Vigdorovich // Editor P.N. Jiang. N. Y. – 2006. – №17. – Vol.147. – P. 135 – 182.

41. Граник В.Г. Енамины в органическом синтезе / В.Г. Граник, А.В. Кадушкин. – Екатеринбург: изд – во. УрО РАН. – 1996. – С. 45 – 69.

42. Граник В.Г. Синтез гетероциклических соединений аминодиеновых кетонов / В.Г. Граник // Химия и химическая технология. – 2007. – С. 77 – 95.

43. Голованов А.А. Синтез 5 – амино – 1,5 – диарилпента – 2,4 – диен – 1 – онов / А.А. Голованов, И.С. Один, А.В. Вологжанина, В.В. Бекин, А.Е. Небритова // Журнал органической химии. – 2014. – С. 963 – 967.

44. Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение / Д. Плэмбек, А. Джеймс – М.: Мир. – 1983. – С. 432.

45. Кичигин В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем / В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин // Защита металла. 2009. – С.196.
46. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико – химические методы анализа: учеб. для вузов / Ю.А. Харитонов. – М.: Высш. шк. – 2003. – С. 559.
47. Экилик В.В. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии / В.В. Экилик, В.П. Григорьев – Ростов н/Д: Изд-во РГУ. – 1984. – С. 192.
48. Остроумов С. А. Поверхностное натяжение водных растворов додецилсульфата натрия в присутствии водных растений / С.А. Остроумов, Е.В. Лазарева // Технология и экология. – 2008. – №3. – С. 57 – 60.
48. Хайдаров Г.Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров, А.Ч. Машек // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2011. – С.3 – 8.
49. Bhaskar M. Potential energy surface and thermo chemistry for the direct gas phase reaction of germane and water / M. Bhaskar, B. Indranil // J. Struct Chem. – 2009. – №22. – Vol.20. – P. 851–858.
50. Duchowicz P.R. Gaussian-3 of the thermo chemistry of the germane and its fluoro-, chloro- derivatives / P.R. Duchowicz, C.J. Cobos // J. Phys. Chem. A. – 2008. – №15. – Vol.112. – P. 6198 – 6204.
51. Shough A. Polyfunctional methodology for improved DFT thermochemical predictions / A. Shough, B. Douglas // J. Phys. Chem. A. – 2008. – №26. – Vol.112. – P. 1624 – 1634.
52. Rassolov V.A. 6 – 31G Basis set for third-row atom / V.A. Rassolov, M.A. Ratner // J. Comput. Chem. – 2001. – №10. – Vol.22. – P. 976 – 984.
53. Andersson M. New scale factors for harmonic vibration frequencies using the B3LYP Density functional method with the triple basis set 6 – 31+G(d,p) / M. Andersson, P. Uvdal // J. Phys. Chem. A. – 2005. – №25. – Vol.109. – P. 2937 – 2941.

54. Осипов О.А. Дипольные моменты в химии комплексных соединений / О.А. Осипов, Д.А. Грановский, В.И. Минкин // Ростов на Дону: Ростовский Гос. Универ. – 1976. – №44. – С. 223.

55. Пальм В.А. К существованию и реакционной способности органических соединений / В.А. Пальм, М.М. Карелсон // Реакционная способность органических соединений. – 1974. – №34. – №2. – С. 519 – 533.