

УДК 547.745

5-ФЕНИЛ-3-(3-МЕТОКСИ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-3Н-ФУРАН-2-ОН: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

© 2015 В. В. Чадина¹, В. Н. Целуйкин¹, А. Ю. Егорова², О. А. Гасанова¹, Г. В. Целуйкина¹,
О. Г. Неверная¹

¹Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., пл. Свободы, 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия

²Институт химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, корп. 1, 410012 Саратов, Россия
e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию: 03.04.2015 г.

Аннотация. Синтезирован 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, идентифицированы его состав и структура с помощью данных элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он исследован как компонент электролита хромирования на основе Cr(III). Изучено влияние 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она на трибологические и коррозионные свойства гальванических покрытий на основе хрома.

Ключевые слова: 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, синтез, структура, электроосаждение, хром, коэффициент трения скольжения, коррозионная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность долгосрочного использования металлических изделий зависит от возможности защиты их от коррозии и износа. Эффективным методом защиты является электрохимическое хромирование — один из наиболее распространенных гальванических процессов. Электролитическое хромирование из сульфатных электролитов протекает с высокой скоростью, что обуславливает их широкое использование в гальванотехнике.

Введение в состав электролита хромирования веществ, способных образовывать комплексные соединения с осаждаемым металлом, позволяет влиять на скорость сопряженных реакций, на структуру и свойства электрохимического осадка. Кинетику процесса и функциональные свойства покрытий на основе хрома во многом определяет природа вводимых добавок. Поэтому одним из направлений совершенствования сульфатных электролитов хромирования является синтез новых добавок и определение их оптимальных концентраций.

Основными требованиями к синтезированным добавкам являются наличие положительно заряженных групп, благодаря которым обеспечивалось бы электростатическое взаимодействие с поверх-

ностью катода. Действие добавок зависит от условий эксплуатации электролита, в частности, от потенциала поляризации, следовательно, может повлиять на процесс зародышеобразования и рост кристаллического осадка.

В органической химии весьма важна не только разработка методов синтеза вещества и установление его структуры, существенную роль играет также последующее изучение практических свойств.

Цель настоящей работы — синтезировать 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, идентифицировать его состав и исследовать функциональные свойства покрытий на основе хрома, полученных из электролита с добавкой данного вещества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК-спектр 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она записан на приборе фирмы «Spercord», Германия, спектральный диапазон — 400—4000 см⁻¹.

ЯМР¹H-спектр образца получен на спектрометре Bruker WM-250, при 25 °С. Рабочая частота для спектров ЯМР¹H 250 МГц. Использовались растворы веществ в дейтерохлороформе и диметилсуль-

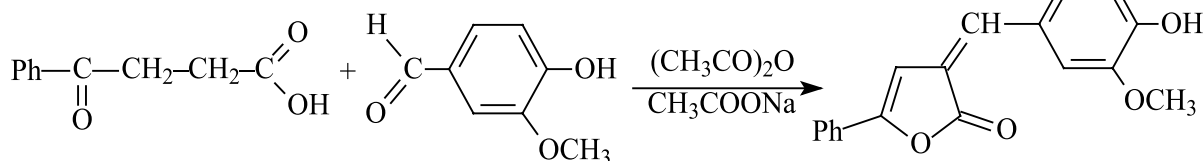
фоксиде, внутренний стандарт — ТМС (тетраметилсилан).

Анализ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) проводился на пластинах «Silufol» UV-254 покрытых оксидом алюминия, элюент этилацетат-гексан-хлороформ (2 : 2 : 1) в эксикаторе. Реакционную смесь наносили тонким капилляром на пластину через каждые 5 мин. после начала реакции. Появление окрашенного желтого пятна на пластине указывало на присутствие целевого продукта.

Хром осаждали из электролита состава, г/л: Cr₂(SO₄)₃ 50; Na₂SO₄ 100; H₃BO₃ 40; щавелевая кислота 10; тиомочевина 0.1. К указанному электролиту добавляли 5 мл/л насыщенного раствора 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидрокси)-3Н-фуран-2-она в этиловом спирте. Электрохимическое осаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С.

Коэффициенты трения скольжения электроосажденных покрытий на основе хрома определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{mp}}{P} = \operatorname{tg} \alpha$$



Реакционную смесь нагревали в течение 1 ч. Через 15 минут раствор приобретал оранжевую окраску, через 25 — бордовую. За ходом реакции следили по ТСХ. Остывшую закристаллизовавшуюся массу вымывали водой, выпадали кристаллы кирпичного цвета. Выпавшие кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера и перекристаллизовывали из гексана.

где F_{mp} — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях. Схема измерения коэффициента трения скольжения приведена в работе [1].

Определение коррозионной стойкости хромо-вых покрытий проводилось путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3 % растворе NaCl. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она осуществляли взаимодействием 4-фенил-4-оксобутановой кислоты с эквимолярным количеством ароматического альдегида кипячением в среде уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия [2].

В ходе реакции первоначально протекает лактонизация 4-фенил-4-оксобутановой кислоты с последующей альдольно-кетоновой конденсацией с ароматическим альдегидом. Реакция удобна тем, что не требует выделения промежуточных незамещенных 5-арил-3Н-фуран-2-онов. Физико-химические характеристики 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированного соединения

Брутто-формула	Данные элементного анализа найденно, % / вычислено, %		T _{пл} , °С	R _f	Выход, %
	С	Н			
C ₁₉ H ₁₆ O ₄	$\frac{72.89}{74.03}$	$\frac{5.43}{5.19}$	120—121	0.68	92

R_f — коэффициент замедления, рассчитывается по формуле: R_f = x/y, где x — путь, пройденный веществом, y — путь, пройденный элюентом

В соответствии с элементным анализом и спектроскопическими данными, установлен состав

и подтверждено строение 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она.

ИК-спектр полученного соединения содержит характеристические полосы поглощения: в области 1758—1805 см^{-1} , соответствующие карбонильной C=O группе β , γ -ненасыщенных лактонов; валентные колебания $\nu_{\text{C-H}}$ бензольного цикла в области 3044—3080 см^{-1} ; в области 1612—1656 см^{-1} , соответствующие поглощению этиленовой связи, сопряженной с карбонильной группой; в области 1532—1622 см^{-1} , соответствующие поглощению этиленовой связи, сопряженной с ароматическим кольцом.

В ЯМР-спектре (CDCl_3) соединения наблюдаются сигналы протонов бензольного кольца в слабом поле (7.26—7.55 м. д.). Винильный протон при C-4 дает синглет при 6.05 м. д. Синглет протона H³ при экзоциклическом sp^2 -углеродном атоме размещается в более слабом поле 7.00 м. д. Протоны метоксигруппы проявляются синглетом в сильном поле при 2.15 м. д.

С помощью программы МОРАС (методом самосогласованного поля в представлении молекулярной орбитали как линейной комбинации атомных орбиталей) был проведен квантовохимический расчет пространственного строения 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она. Квантовохимическая модель молекулы 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она представлена на рис. 1.

Введение в электролит хромирования органических добавок приводит к структурным изменениям формирующихся покрытий [3]. В свою оче-

редь, изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения f . В случае покрытий, полученных в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она, значения f уменьшаются по сравнению с осадками хрома, полученными из электролита без данной органической добавки (табл. 2).

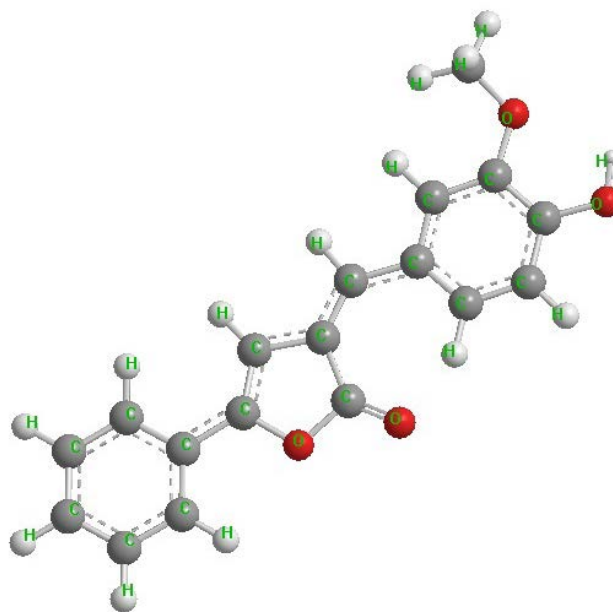


Рис. 1. Квантовохимическая модель молекулы 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она

Таблица 2. Коэффициенты трения скольжения f покрытий на основе хрома, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие \ i_k , А/дм ²	10	15	20
Электролит без добавки	0.34	0.30	0.28
Электролит с добавкой	0.25	0.22	0.20

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3 % NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$ для покрытий, осажденных в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она, превышает значения данной величины для хромовых покрытий, полученных без данной добавки (табл. 3). Покрытия, полученные из электролита с 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-оном являются более стойки-

ми к коррозионному воздействию, т. к. в этом случае обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока по поверхности.

Таким образом, синтезирован 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, определен элементный состав и исследованы физико-химические свойства. Показано, что при введении 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она в электролит хромирования основе Cr (III) формируются покрытия с улучшенными функциональными свойствами.

Таблица 3. Ширина пассивной области E_{pp} В покрытий на основе хрома, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие \ i_k , А/дм ²	10	15	20
Электролит без добавки	0.28	0.30	0.34
Электролит с добавкой	0.40	0.45	0.48

Исходные объекты для исследований были получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-10007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Целуйкин В. Н., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф. // *Перспективные материалы*, 2007, № 5, с. 82—84.

2. Чадина В. В., Егорова А. Ю. *Арилденые производные 3H-фуран-2-онов. Синтез и реакции*. Учеб. пособие для студентов химического факультета. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2004, 54 с.

3. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. *Электролитическое хромирование*. М.: Глобус, 2007, 192 с.

5-PHENIL-3-(3-METHOXY-4-HYDROXYBENZYLIDEN)-3H-FURAN-2-ON: SYNTHESIS AND APPLICATION IN ELECTROPLATING

© 2015 V. V. Chadina¹, V. N. Tseluikin¹, A. Yu. Egorova², O. A. Gasanova¹, G. V. Tseluikina¹, O. G. Nevernaya¹

¹Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University, Svobody sq., 17, 413100 Saratov region, Engels, Russia

²Chemistry Institute of Saratov State University Astrakhanskaya st., 83, bldg. 1, 410012 Saratov, Russia
e-mail: tseluikin@mail.ru

Received 03.04.2015

Abstract. 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on was synthesized and its composition and structure was identified with a help of elemental analysis, IR- and NMR-spectroscopy. With a help of MOPAC program quantum chemical simulation of the spatial structure of 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on molecule was conducted. 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on was investigated as a component of chrome deposition electrolyte. Influence of 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on on tribological and corrosion properties of chrome coatings was studied. It is revealed that incorporation of 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on into chrome plating electrolite decreases sliding friction coefficient and increases the range of passive state potentials of chromium deposits.

Keywords: 5-phenil-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on, synthesis, structure, electrodeposition, chrome, sliding friction coefficient, corrosion resistance.

REFERENCES

1. Tseluikin V. N., Solov'eva N. D., Gun'kin I. F. *Perpektivnie materialy*, 2007, no. 5, pp. 82—84.
2. Chadina V. V., Egorova A. Yu. *Arilidenovie proizvodnie 3H-furan-2-onov. Sintez i reaktsii* [Arylidene derivatives 3H-furan-2-ones. Synthesis and reactions]. Saratov, Saratov State University Publ., 2004, 54 p.

3. Solodkova L. N., Kudryavtsev V. N. *Elektroliticheskoe hromirovanie* [Electrolytic chrome]. Moscow, Globus Publ., 2007, 192 p.

3. Solodkova L. N., Kudryavtsev V. N. *Elektroliticheskoe hromirovanie* [Electrolytic chrome]. Moscow, Globus Publ., 2007, 192 p.

Чадина Валерия Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры естественные и математические науки, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Целуйкин Виталий Николаевич — д. т. н., профессор, заведующий кафедрой машины и аппараты нефтегазовых, химических и пищевых производств, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

Егорова Алевтина Юрьевна — д. х. н., профессор кафедры органическая и биорганическая химия, Институт химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского

Гасанова Ольга Александровна — аспирант кафедры естественные и математические науки, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Целуйкина Галина Васильевна — к. т. н., доцент кафедры химические технологии, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Неверная Ольга Геннадьевна — к. х. н., доцент кафедры естественные и математические науки, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Chadina Valeriya V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Tseluikin Vitalii N. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Machines and Apparatus of Petroleum, Chemical and Food Production Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

Egorova Alevtina Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Organic and Bioorganic Chemistry Department, Chemistry Institute of Saratov State University

Gasanova Olga A. — post graduate Student of Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University.

Tseluikina Galina V. — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

Nevernaya Olga G. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University