

*Елена БОНДАРЬ<sup>1</sup>, Ольга СИЗЯЯ<sup>2</sup>, Ирина КУРМАКОВА<sup>1</sup>, Александр КОРОЛЕВ<sup>2</sup>*

**МЕХАНИЗМ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ТРИАЗОЛОАЗЕПИНИЛАЦЕТОНИТРИЛА В КИСЛОЙ ХЛОРИДНОЙ СРЕДЕ**

<sup>1</sup>*Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г.Шевченко  
14013, г. Чернигов, ул. Гетмана Полуботка, 53. E-mail: kurmakova@mail.ru*

<sup>2</sup>*Черниговский государственный технологичный университет  
14027, г. Чернигов, ул. Шевченко, 95. E-mail: syza@rambler.ru*

*Elena BONDAR<sup>1</sup>, Olga SYZA<sup>2</sup>, Irina KURMAKOVA<sup>1</sup>, Aleksandr KOROLEV<sup>2</sup>*

**THE MECHANISM OF INHIBITORY ACTIONS OF  
TRIAZOLEAZEPINILACETONITRILE DERIVATIVES  
IN ACID CHLORIDE MEDIUM**

<sup>1</sup>*Chernigiv National Pedagogical University of T.G. Shevchenko,  
53, Getman Polubotok Str., Chernigiv, 14013, Ukraine. E-mail: kurmakova@mail.ru*

<sup>2</sup>*Chernigiv State Technological University  
95, Shevchenko Str., Chernigiv, 14027, Ukraine. E-mail: syza@rambler.ru*

**ABSTRACT**

Recently new classes of compounds with high protective properties are found among nitrogen-containing condensed heterocycles. Among them are substances, contained condensed triazoloazepine cycle; inhibitors of corrosion in acid, hydrogen sulphide medium and medium with bacterial sulphatereduction were found there. It is shown that derivatives of triazoloazepinilacetonitrile with alkyl and aryl radicals brake corrosion of a steel 3 in 1M HCl in 4,0 - 12,0 times. Thus protective properties depend on nature of radical which connected with carbonyl group: derivative with methyl radical shows the least protective action (75,2 %), and compound with para-tolil-radical shows the highest possible protective effect (91,7 %). Derivatives with aryl radicals are more effective than initial compound and protective action increases with raising of temperature. Quantum-chemical calculations allowed to estimate the structural peculiarities of molecules of inhibitors and reveal the adsorption-reactionary centers of molecules. Adsorption of derivatives of triazoloazepinilacetonitrile with alkyl radical raises the hydrophilic of surface of steel. Adsorption of derivatives of triazoloazepinilacetonitrile with aryl radical reduces the hydrophilia of surface of steel. Structure of surface layers of steel was investigated by Auger-spectrometry and the formation of protective nanostructure film by inhibition of corrosion by derivatives of triazoloazepinilacetonitrile was proved.

**KEY WORDS:** *corrosion, inhibitors, derivatives of triazoloazepine, mechanism.*

В рядах азотсодержащих конденсированных гетероциклов найдены новые классы соединений с высокими противокоррозионными свойствами [1-3]. Так, вещества, содержащие конденсированный триазолоазепиниевый цикл, проявляют ингибирующее действие в кислой, сероводородсодержащей среде и средах с бактериальной сульфатредукцией [4-6]. Авторами [7] показано, что защитный эффект производных триазолоазепинилацетонитрила при коррозии малоуглеродистой стали в кислой хлоридной среде составляет 75,0-92,0%.

Цель работы – изучить механизм процесса ингибирования коррозии углеродистой стали в кислой хлоридной среде производными триазолоазепинилацетонитрила, исследовать поверхностную активность ингибиторов и наноструктурные процессы при адсорбции их молекул на поверхности металла.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

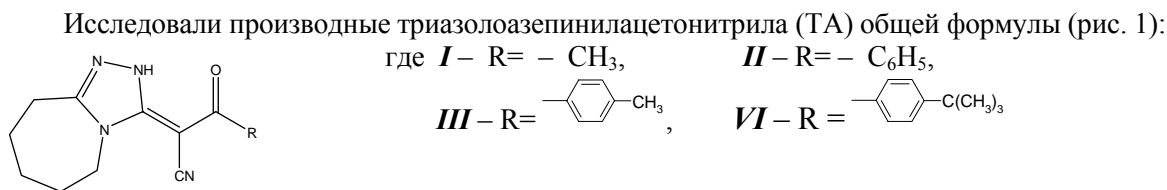


Рис.1. Общая формула производных триазолоазепинилацетонитрила.

Fig. 1. General formula of derivatives of triazoloazepinilacetonitrile.

Ингибирующее действие ТА (2 mmol/l) на коррозию стали Ст3 (пластины) оценивали гравиметрическим методом в 1М НСl в интервале температур 293-333К. Коэффициент торможения коррозии рассчитывали по формуле:  $\gamma = K / K'$ , где  $K$ ,  $K'$  – скорость коррозии без и в присутствии ингибитора ( $K = \Delta m / (S \cdot \tau)$ , где  $\Delta m$  – потеря массы образца, г;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – экспозиция, h).

Поляризационные кривые (80 mV/min) торцевого электрода из стали Ст3пс снимали от стационарного потенциала электрохимической коррозии ( $E_{st}$ ). Электрод сравнения – хлорид серебряный, вспомогательный – Pt. Значения потенциалов приведены по стандартной водородной шкале. По поляризационным кривым определяли потенциал и ток электрохимической коррозии ( $E_{st}$ ,  $I_{st}$ ); ток катодного ( $I_k$ ) и анодного ( $I_a$ ) парциальных процессов при -0,18 V и -0,02 V соответственно; константы уравнения Тафеля ( $a_k$ ,  $a_a$ ,  $b_k$ ,  $b_a$ ). Рассчитывали коэффициенты торможения электрохимической коррозии ( $\gamma_{st}$ ), катодного ( $\gamma_k$ ) и анодного ( $\gamma_a$ ) процессов, защитные эффекты ( $Z_{st}$ ,  $Z_k$  и  $Z_a$ ), величину смещения адсорбционного потенциала ( $\Delta\psi$ ). Механизм ингибирования устанавливали по характеру спада катодного тока (на 0,6 V отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в перемешиваемый раствор фона. Коэффициент корреляции ( $r$ ) рассчитывали для зависимостей:  $lg I - f(\tau)$ ,  $\Delta I - f(lg \tau)$ ,  $lg \Delta I - f(lg \tau)$ ,  $lg lg I / I \infty - f(\tau)$ ,  $lg \gamma - f(lg \tau)$ ,  $lg lg \gamma - f(lg \tau)$  [8].

Поверхностную активность ТА оценивали по величине краевого угла смачивания ( $\theta$ ), который определяли по фотографиям капли с учетом угла натекания и отекания. Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) определяли сталагмометрическим методом. Работу адгезии ( $W_a = \sigma + \cos \theta$ ) рассчитывали согласно [9].

Статистическую обработку результатов проводили для уровня вероятности 0,95, число измерений  $n = 3$ .

Контроль за содержанием и распределением химических элементов в поверхностном слое стальных образцов осуществляли методом оже-электронной спектроскопии. Исследования проводили с помощью системы изучения поверхности LAS-2000 фирмы «Ribet» (Франция). Перед исследованием стальные образцы выдерживали в ингибированной и неингибированной коррозионной среде (0,1М НСl) в вертикальном положении. Время выдержки – 24 h. Концентрация ингибитора – 5 mmol/l. После экспозиции образцы тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали. Для сравнения исследовали также образец, который не подвергался кислотному травлению. Анализ проводился с поверхности 300×300 мкм. Энергия пучка электронов 3 keV, ток 0,5 мкА. Травление осуществляли ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 4 keV. Скорость травления 30 Å/min.

Эффективные заряды на атомах молекул и дипольные моменты соединений **I-IV** рассчитывали с помощью компьютерных программ HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) по методу PM3 и COLO. SPGS., CO. 80840 (Frank J.Seiler Res. Lab. US Air Force Academy) по методу MNDO-PM3; пространственные формулы ТА создавали с помощью пакета программ ChemOffice 9.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1-3 и на рис. 2-4.

Производные ТА тормозят коррозию стали Ст.3 в 1М НСl в 4,0 – 12,0 раз (табл. 1, 3). При этом их защитные свойства зависят от природы радикала, связанного с карбонильной груп-

пой. Производное с метильным заместителем проявляет наименьшее защитное действие – 75,2%, что на 6,9% ниже, чем у триазолоазепенилацетонитрила [7]. Производные с арильными заместителями (**II-IV**) характеризуются большим, по сравнению с триазолоазепенилацетонитрилом, защитным эффектом, максимальным (91,7%) у вещества **III** с радикалом пара-толил. С увеличением температуры защитное действие производных **II-IV**, как и триазолоазепенилацетонитрила [7], возрастает: при 333К защитный эффект вещества **II** увеличивается до 90,67%, вещества **III** до 94,3%.

**Таблица 1. Электрохимические параметры процесса коррозии стали СтЗпс в 1М НСl, коэффициенты торможения и защитные эффекты в присутствии производных триазолоазепенилацетонитрила**

**Table 1. Electrochemical parameters of corrosive process of steel St3ps in 1M HCl, coefficients of braking and protective effect in presence of TA derivatives**

Ингибитор	$-\varphi_{st}, V$	$V_{эл}, g/m^2 \cdot h$	Плотность тока, $A/m^2$			Табельевы константы, V				$\Delta\psi, V$	Коэффициент торможения			Защитный эффект, %		
			$I_{st}$	$I_k$	$I_a$	$\epsilon_k \cdot 10$	$a_k \cdot 10$	$\epsilon_a \cdot 10$	$a_a \cdot 10$		$\gamma_{st}$	$\gamma_k$	$\gamma_a$	$Z_{st}$	$Z_k$	$Z_a$
-	0,14	1,78	1,72	3,16	12,59	1,42	-6,77	0,69	6,97		-	-	-	-	-	-
<b>I</b>	0	0,44	0,43	3,98	-	1,43	-6,18	0,67	8,99	0,62	4,03	0,79	> 100	75,18	-	> 99
<b>II</b>	0,11	0,30	0,29	1,00	0,68	1,48	-7,70	0,62	7,86	0,12	5,95	3,16	18,62	83,19	68,35	94,62
<b>III</b>	0,14	0,23	0,22	0,40	2,63	1,36	-7,74	0,59	7,39	0	7,78	7,94	4,79	87,14	87,41	79,12
<b>IV</b>	0,14	0,30	0,29	0,63	1,82	1,48	-7,70	0,62	7,66	0	5,93	5,02	6,92	83,13	80,08	85,55

Примечание.  $I_k$  приведено для  $\varphi_k = -0,18V$ ;  $I_a$  для  $\varphi_a = -0,08V$

Вещества **I** и **II** смещают потенциал электрохимической коррозии стали в анодную область на 140 и 30 mV соответственно, а введение в 1М НСl ингибиторов **III** и **IV** не приводит к изменению  $\varphi_{st}$  (табл. 1). Производные триазолоазепенилацетонитрила уменьшают скорость электрохимической коррозии в 4,03-7,78 раза и практически не изменяют поляризованность электрода в катодной (вещества **II** и **IV** незначительно повышают, а **III** – понижает  $\epsilon_k$ ) и анодной ( $\epsilon_a$  снижается на 2-10 mV) области. Значения констант  $a_k$  и  $a_a$  согласуются с коэффициентами торможения катодного и анодного процессов. Все производные, кроме **I**, тормозят оба парциальных процесса. При этом для вещества **II** коэффициент торможения анодного процесса больше коэффициента торможения катодного процесса в 5,9 раза, для вещества **IV** – в 1,38 раза, а в присутствии вещества **III** в большей мере тормозится катодный процесс выделения водорода. Таким образом, защитное действие производных триазолоазепенилацетонитрила зависит от природы заместителя, связанного с карбонильной группой.

Для производного **I** по данным спада катодного тока установлен преимущественно физический – электростатический характер взаимодействия с поверхностью стали, обеспечивающий максимальное смещение адсорбционного потенциала (табл. 1), и энергетический механизм при адсорбции на равномерно однородной поверхности, что соответствует изотерме Ленгмюра. В тоже время для производного **II**, с незамещенным фенильным радикалом, характерна специфическая адсорбция с определенной долей энергетического и блокировочного эффектов. Учитывая, что введение веществ **III** и **IV** в 1М НСl не приводит к смещению стационарного потенциала, можно сделать вывод о блокировочном механизме ингибирования кислотной коррозии стали. Линейная связь плотности тока со степенью заполнения поверхности при блокировочном механизме  $i=i_0(1-\theta)$  [8], позволяет определить, что  $\theta$  равна 0,87 и 0,83 для производного **III** и **IV** соответственно.

На стали в кислой хлоридной среде в первую очередь адсорбируются хлорид ионы [8], что способствует электростатическому взаимодействию положительно заряженных атомов N(1) и N(3) с поверхностью металла (рис. 2, табл. 2). Основным адсорбционно-реакционным центром молекулы ТА, вероятно, является отрицательно заряженный атом N(2), способный передавать электроны на d-орбитали железа, на что указывает установленная корреляция (корреляционное уравнение имеет вид  $\ln \gamma = 30,98q + 7,4982$ ;  $R^2 = 0,9858$ ) между коэффициентом тор-

можения и его зарядом для данных, полученных по программе HyperChem7.0 (Hypercube, Inc.) методом PM3

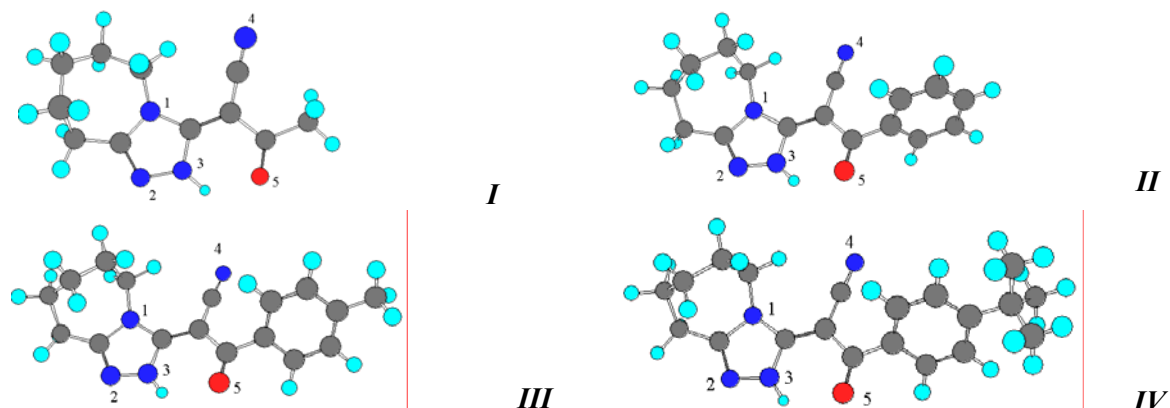


Рис. 2. Пространственные формулы производных триазолоазепинилацетонитрила.

Fig. 2. Spatial formulas of derivatives of triazoloazepinilacetone nitrile.

Таблица 2. Заряды на атомах и дипольные моменты ( $\mu$ ) производных ТА

Table 2. Charges on atoms and dipole moments ( $\mu$ ) of TA derivatives

HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) PM3						
Ингибитор	N (1)	N (2)	N (3)	N (4)	O (5)	$\mu$
<i>I</i>	0,150	-0,196	0,154	-0,106	-0,356	5,445
<i>II</i>	0,179	-0,180	0,189	-0,131	-0,407	4,859
<i>III</i>	0,180	-0,161	0,189	-0,134	-0,409	4,554
<i>IV</i>	0,179	-0,180	0,188	-0,134	-0,409	4,509
MNDO-PM3						
<i>I</i>	0,268	-0,194	0,235	-0,120	-0,386	5,165
<i>II</i>	0,243	-0,188	0,234	-0,119	-0,337	8,599
<i>III</i>	0,246	-0,189	0,235	-0,120	-0,339	8,888
<i>IV</i>	0,248	-0,190	0,236	-0,121	-0,338	8,966

Адсорбция производных ТА с арильным заместителем (*II–IV*) приводит к гидрофобизации поверхности стали (табл. 3), что согласуется с [10]. При адсорбции на поверхности металла вещества *I*, с метильным заместителем, краевой угол смачивания уменьшается в 1,45 раз и увеличивается работа адгезии (табл. 3).

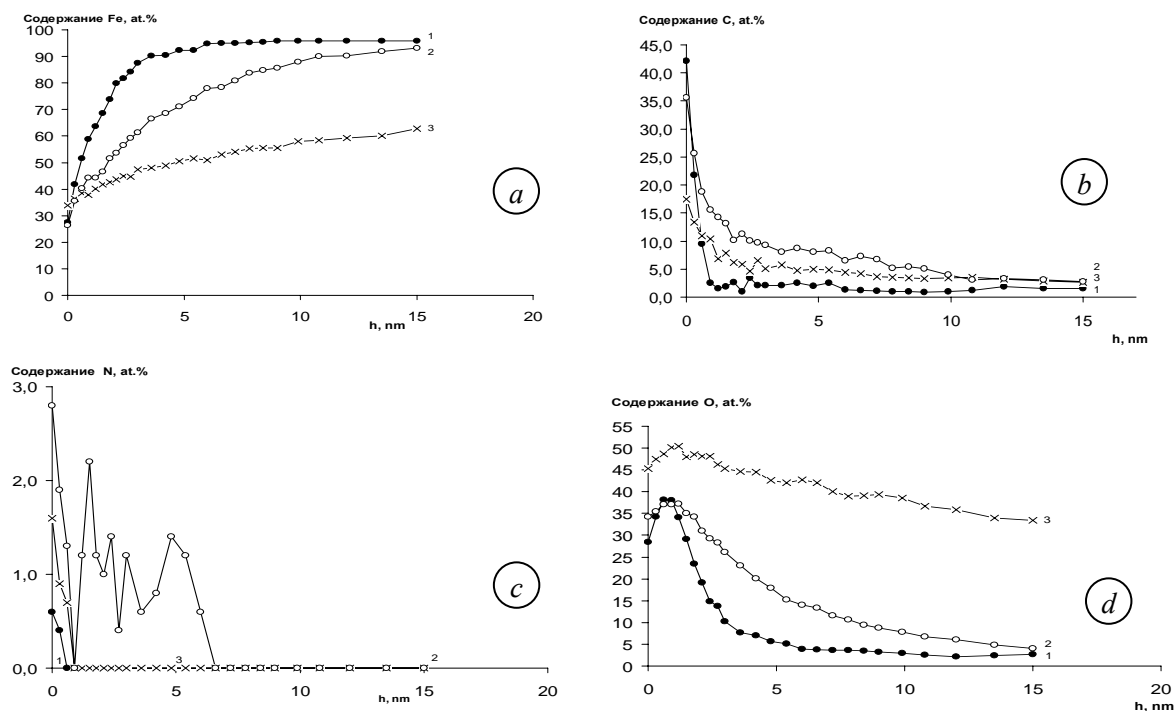
Таблица 3. Показатели ингибирующего действия и поверхностной активности ТА

Table 3. Coefficients of inhibitive action and superficial activity of TA

Ингибитор	$\gamma_m$	$\theta$	$\cos \theta$	$W_a \cdot 10^3, \text{ n/m}$
1 М HCl		29	0,875	129
<i>I</i>	4,0	20	0,939	138
<i>II</i>	7,4	32	0,848	124
<i>III</i>	12,0	32	0,848	120
<i>IV</i>	5,0	33	0,838	119

Результаты Оже-электронной спектроскопии распределения химических элементов в поверхностном слое стали контрольного образца (коррозия на воздухе) и образцов после экспозиции в 0,1М HCl без ингибитора и в присутствии ингибитора *III* представлены на рис. 3. Наибольшее содержание железа в поверхностном слое наблюдается на образце, который находился в воздушной среде; наименьшее – в неингибированном растворе (рис. 3 а). Стабилизация содержания указанного элемента в образце из воздушной среды происходит на глубине 3,5 nm (90,2 at%), из ингибированной 0,1М HCl – 12 nm (90,3 at%). Это говорит об образовании за-

щитной пленки на поверхности стали. На образцах, которые находились в 0,1 М НСl без ингибитора, стабилизация железа не зафиксирована, что объясняется воздействием агрессивной хлоридной среды и образованием рыхлых поверхностных слоев из продуктов коррозии.



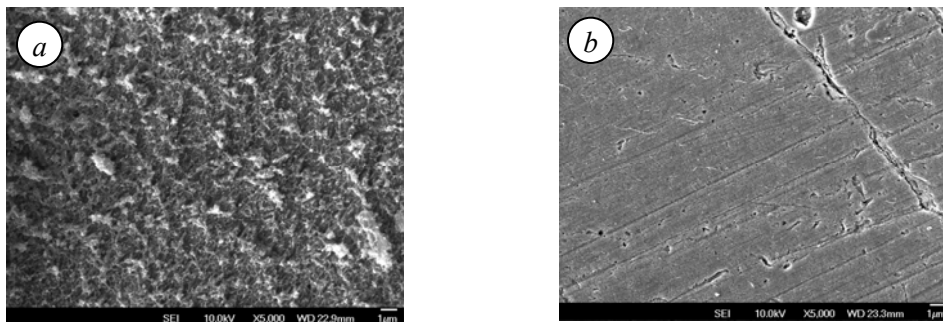
**Рис. 3** Распределение химических элементов в приповерхностном слое стальных образцов при коррозии: 1 – на воздухе; 2 – в 0,1 М НСl с добавкой вещества III; 3 – в 0,1 М НСl.

**Fig. 3.** Distribution of chemical elements in surface layer of patterns of steel at corrosion: 1 – on air; 2 – in 0,1 М НСl with substance III; 3 – in 0,1 М НСl.

Содержание углерода, от поверхности вглубь метала, для всех образцов уменьшается (рис. 3 *b*). При этом для образца из ингибированной среды имеет максимальное значение (практически в 2 раза выше по сравнению с 0,1 М НСl без ингибитора), для образца с воздушной коррозией – минимальное. Азот (рис. 3 *c*) наблюдается только в приповерхностных слоях (до 7 nm) образца из ингибированной среды. При этом характер его изменения неоднозначный. Динамика содержания углерода и азота позволяет оценить толщину защитной пленки – порядка 7-10 nm.

Содержание кислорода (рис. 3 *d*) в образце, который находился на воздухе, постепенно уменьшается и стабилизируется (2,5 at.%) на глубине 12 nm от поверхности. В среде без ингибитора стабилизации кислорода не зафиксировано (в пределах измерения) и на глубине 180 nm содержится 3,9 at.%. В поверхностном слое образца из ингибированной 0,1 М НСl содержание кислорода стабилизируется на глубине 15 nm от поверхности и совпадает со значением на воздухе, тогда как в образце без ингибитора – в 6,6 раз выше. Это также свидетельствует об образовании защитной пленки, которая препятствует доступу кислорода к поверхности метала. Наличие защитной пленки подтверждают и фотографии поверхности образцов (рис. 4). В приповерхностном слое (от 2 до 10 nm) образца из ингибированной 0,1 М НСl содержание кислорода в 2-3 раза больше, чем в образце на воздухе. Учитывая, что массовая доля кислорода в молекуле вещества III составляет 5,4%, можно сделать вывод, что адсорбция ингибитора осуществляется на слое кислородсодержащих соединений железа.

Таким образом, результаты оже-спектрометрии и представленные фотографии доказывают образование на поверхности стального образца защитной пленки при адсорбции производных ТА.



**Рис. 4.** Поверхность стальных образцов после выдержки в растворе 0,1 М НСl без ингибитора (а) и с ингибитором III (b).

**Fig. 4.** Surface of the patterns of steel after exposure in the solution of 0,1 М НСl without inhibitor (a) and inhibited (b) by substance III.

## ВЫВОДЫ

1. Производные триазолоазепинилацетонитрила тормозят коррозию стали Ст.3 в 1М НСl в 4,0–12,0 раз. Их защитные свойства зависят от природы радикала, связанного с карбонильной группой: наименьшее защитное действие (75,2%) проявляет производное с метильным заместителем; наибольшее (91,7%) – производное с радикалом *para*-толил. С увеличением температуры до 333К защитное действие производных возрастает.

2. Адсорбция производных триазолоазепинилацетонитрила с алкильным заместителем повышает, а с арильным – понижает гидрофильность поверхности стали. Толщина защитной пленки составляет – 7-10 nm.

*Авторы выражают благодарность Л.М. Капитанчуку за спектрометрические исследования.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., Романюк А.Л. Фенольні похідні бензотриазолу як нові інгібітори корозії металів в кислому середовищі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 748–750.
2. Сиза О.И., Андрушко А.П. Использование триазинов в противокоррозионной защите стали // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 178–183.
3. Многофункциональное действие [1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазол-4-онов в противокоррозионной защите стали / В.Н. Челябинева, О.И. Сиза, С.В. Гаценко и др. // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 280–284.
4. Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М., Назаренко К.Г., Третьяк А.П. Новые производные имидазо (1,2-а)азепиния – эффективные ингибиторы кислотной коррозии // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 5. – С.550–551.
5. Приходько С.В. Курмакова І.М. Демченко Н.Р, Третьяк О.П. Мікробноіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепінію // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5, Т. 2. – С. 919–923.
6. Курмакова И.Н., Приходько С.В. Влияние производных триазолоазепина на коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных сталей в условиях микробной коррозии // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С.16–19.
7. Курмакова І., Макей О., Новик А. 4,5-заміщені триазоліацетонітрили як інгібітори корозії сталі в кислих хлоридних середовищах // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2006. — Спец. вип. № 5, Т.2. – С. 869–873.
8. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400с .
10. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – С. 306–310.