

УДК 620.197.3:547.14

## ІНГІБУВАЛЬНА ДІЯ АЗОТОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ ПІД ЧАС КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

О. С. БОНДАР<sup>1</sup>, С. В. ПРИХОДЬКО<sup>1</sup>, І. М. КУРМАКОВА<sup>1</sup>, О. Л. ГУМЕНЮК<sup>2</sup><sup>1</sup> Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка;<sup>2</sup> Чернігівський державний технологічний університет

Досліджена інгібувальна дія похідних ацетонітрилу і вторинного аміну в солянокислому середовищі під час корозії маловуглецевої сталі. Показано, що в 1М розчині хлоридної кислоти захисний ефект становить 86,5...92,5% (2 mmol/l), у сірководневовмісному середовищі – 51,2...89,6%, за біокорозії – 14,5...87,3% (3,5 mmol/l). Під час порівняння коефіцієнтів гальмування триацетонітрилу, бензальдегіду, *n*-метилбензальдегіду, метилтриазолоазепіну, *n*-толуїдину, які є структурними фрагментами досліджених сполук, встановлено, що триазолоазепінієвий і арильний замісники у складі молекули вторинного аміну забезпечують значний синергетичний ефект, а у складі похідних ацетонітрилу – адитивну дію.

**Ключові слова:** азотовмісні гетероцикли, корозія маловуглецевої сталі, синергетичний ефект.

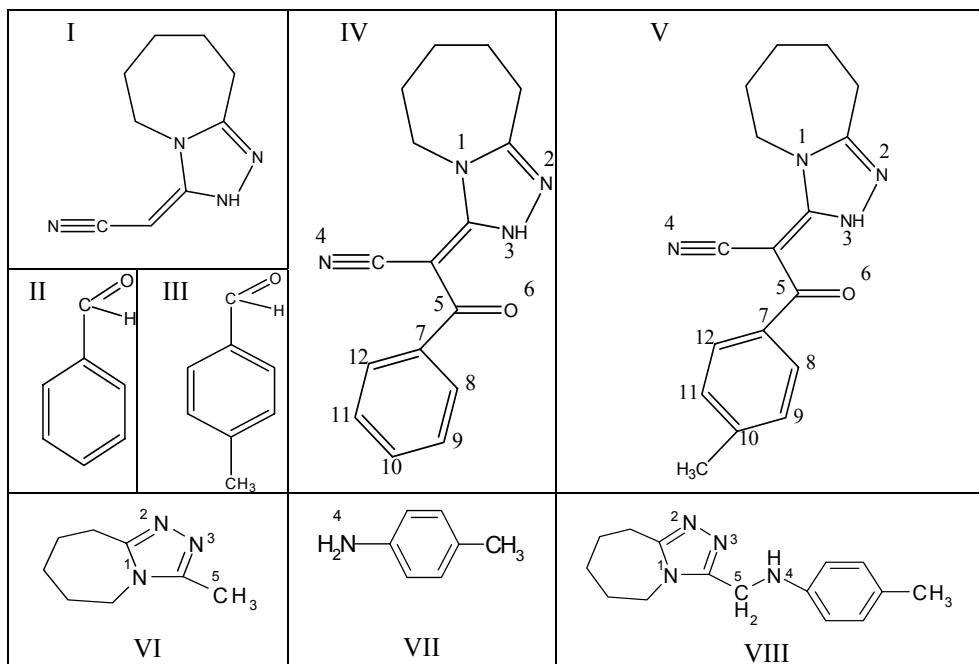
Значна частина промислових інгібіторів корозії металів – органічні азотовмісні сполуки, зокрема похідні амінів, піридину, хіноліну тощо [1]. Найменш досліджені гетероциклічні системи з триазолоазепінієвим циклом. При цьому деякі з них гальмують корозію у різних агресивних середовищах та мають біоцидні властивості щодо корозійно небезпечних бактерій [2, 3]. Перспективним є те, що, використовуючи сполуки з триазолоазепінієвим фрагментом, можна забезпечити ефект внутрішньомолекулярного синергізму [1], якщо в молекулі триазолоазепінієвого замісника з позитивно зарядженими атомами є нітроген та замісник з підвищеною електронною густиною, наприклад арил. Враховуючи особливості інгібування корозії сталі у кислому хлоридному середовищі [1], можна передбачити високі захисні характеристики, зумовлені внутрішньомолекулярним синергізмом, у вторинного аміну або похідних ацетонітрилу з триазолоазепінієвим та арильним замісниками.

Нижче досліджено інгібувальні властивості похідних ацетонітрилу та вторинного аміну з триазолоазепінієвим та арильним замісниками, а також речовин, що є структурними фрагментами цих похідних, для виявлення інгібітора з максимальним синергетичним ефектом під час корозії сталі.

**Методи випроб.** Щоб вивчити протикорозійні властивості похідних ацетонітрилу (IV, V), вторинного аміну (VIII), а також триацетонітрилу (I), бензальдегіду (II), *n*-метилбензальдегіду (III), метилтриазолоазепіну (VI) і *n*-толуїдину (VII), які є структурними фрагментами речовин IV, V, VIII, зразки зі сталі СтЗпс випробовували гравіметричним методом [4]. Наведені (табл. 1) формули досліджених сполук з нумерацією атомів, заряди яких подано у табл. 2. Речовини IV, V і VIII синтезовані за відомими методами [2, 5]. Корозивні середовища – розчин хлоридної кислоти (циліндричні зразки, площа поверхні 9 cm<sup>2</sup>), 3% NaCl + H<sub>2</sub>S (0,4 g/l) та інокульоване сульфатвідновлювальними бактеріями (СВБ) се-

Контактна особа: І. М. КУРМАКОВА, e-mail: kurmakova@mail.ru

Таблиця 1. Органічні сполуки



Таблиця 2. Термодинамічні характеристики та електронні заряди на атомах молекул досліджених речовин

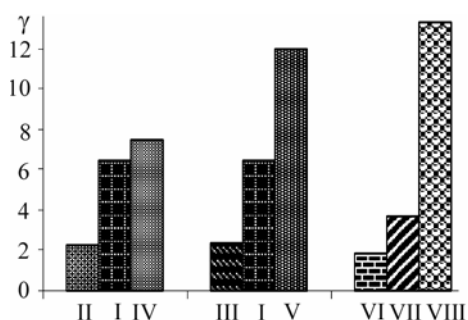
| Показники                           | Речовини |         |          |
|-------------------------------------|----------|---------|----------|
|                                     | IV       | V       | VIII     |
| Термодинамічні характеристики       |          |         |          |
| $E_1$ , kJ/mol                      | -297590  | -312063 | -263250  |
| $E_2$ , kJ/mol                      | -16546   | -17739  | -16228   |
| $E_3$ , kJ/mol                      | -281048  | -294324 | -1999318 |
| $\Delta H_f^0$ , kJ/mol             | 548,0    | 506,7   | 769,1    |
| $\mu$ , D                           | 8,6      | 8,9     | 6,6      |
| Електронні заряди на атомах молекул |          |         |          |
| N <sup>1</sup>                      | 0,2429   | 0,2459  | 0,3690   |
| N <sup>2</sup>                      | -0,1875  | -0,1892 | -0,078   |
| N <sup>3</sup>                      | 0,2341   | 0,2353  | -0,0540  |
| N <sup>4</sup>                      | -0,1190  | -0,1201 | 0,035    |
| C <sup>5</sup>                      | 0,3919   | 0,3932  | 0,0170   |
| O <sup>6</sup>                      | -0,3369  | -0,3391 | -        |
| C <sup>7</sup>                      | -0,1679  | -0,1775 | -0,066   |
| C <sup>8</sup>                      | -0,0292  | -0,0252 | -0,140   |
| C <sup>9</sup>                      | -0,1309  | -0,1351 | -0,111   |
| C <sup>10</sup>                     | -0,0677  | -0,0389 | -0,068   |
| C <sup>11</sup>                     | -0,1332  | -0,1344 | -0,098   |
| C <sup>12</sup>                     | -0,0580  | -0,0551 | -0,177   |

редовище Постгейта "В" (в одному літрі 0,5 g KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>, 1,0 g NH<sub>4</sub>Cl, 1,0 g CaSO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O, 2,0 g MgSO<sub>4</sub>, 3,5 g лактату кальцію; окремі добавки: 10 ml/l 5%-го дріжджового екстракту, 10 ml/l 5%-го розчину FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O в 1%-му розчині HCl, 2 ml 5%-го розчину аскорбінової кислоти, 5%-ий розчин NaHCO<sub>3</sub> до рН 7,5) (плас-

тини, площа поверхні 24 см<sup>2</sup>). Початковий титр СВБ – 10<sup>7</sup> кл/мл. Концентрація інгібіторів у кислому хлоридному та сірководневовмісному середовищі 2 mmol/l (24 h, 293 K); за біокорозії 3,5 mmol/l (240 h, 301 K).

За результатами гравіметричних випробувань розраховували швидкість корозії ( $K = \Delta m / (S \cdot \tau)$ , де  $\Delta m$  – втрата маси зразка, g;  $S$  – площа зразка, m<sup>2</sup>;  $\tau$  – час випробувань, h), глибинний показник ( $\Pi = K \cdot 8,76 \cdot 10^{-3} / 7,86$ , mm/year), коефіцієнт гальмування ( $\gamma = K_1 / K_2$ , де  $K_1$  – швидкість корозії зразків без інгібітора, а  $K_2$  – з інгібітором) та захисний ефект ( $Z = 1 / (1 - \gamma)$ , %). Одержані результати статистично обробляли для рівня значущості 0,05 і кількості випробувань  $n = 5$ ; їх відтворюваність характеризується відносним відхиленням, яке не перевищує 10%. Електронні заряди атомів молекул та їхні термодинамічні характеристики ( $E_1$  – повна енергія;  $E_2$  – енергія зв'язку;  $E_3$  – енергія електронної взаємодії;  $\Delta H_f^0$  – ентальпія утворення;  $\mu$  – дипольний момент) розраховували, використовуючи програму Frank J. Seiler Res. Lab. US Air Force Academy, COLO. SPGS., CO. 80840, за методом MNDO-PM3.

**Результати та їх обговорення.** Похідні ацетонітрилу (IV, V) і вторинний амін (VIII) інгібують корозію маловуглецевої сталі в кислому хлоридному, сірководневовмісному середовищах та під час біокорозії, ініційованої СВБ (табл. 3). В 1M HCl кращим інгібітором є вторинний амін ( $Z = 92,5\%$ ), у середовищі 3% NaCl + H<sub>2</sub>S – похідне ацетонітрилу V ( $Z = 89,6\%$ ), за умов біокорозії – речовина IV ( $Z = 87,3\%$ ).



Коефіцієнти гальмування ( $\gamma$ ) речовин I–VIII.

Braking coefficients ( $\gamma$ ) of substances I–VIII.

Для виявлення взаємного впливу триазолоазепінієвого і арильного замісників у складі похідних ацетонітрилу і вторинного аміну порівнювали коефіцієнти гальмування кислотної корозії сталі відповідних речовин та сполук, які є їхніми структурними фрагментами (див. рисунок). Встановлено, що для похідного ацетонітрилу з незаміщеним арильним фрагментом  $\gamma(\text{IV}) \approx \gamma(\text{I}) + \gamma(\text{II})$ , що відповідає адитивній дії; для похідного ацетонітрилу із заміщеним арильним фрагментом  $\gamma(\text{V}) > \gamma(\text{I}) + \gamma(\text{III})$  у 1,37 рази та для вторинного аміну  $\gamma(\text{VIII}) > \gamma(\text{VI}) + \gamma(\text{VII})$  у 2,42 рази, що відповідає ефекту синергізму. Пояснити це можна результатами про електронні заряди на атомах молекул і їхні термодинамічні характеристики (табл. 2).

**Таблиця 3. Інгібувальна дія похідних ацетонітрилу та вторинного аміну з триазолоазепінієвим циклом**

| Інгібітор | 1M HCl                     |                             |          |      | 3% NaCl + H <sub>2</sub> S |                             |          |      | Середовище Постгейта "В" + СВБ |  |          |      |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|----------|------|----------------------------|-----------------------------|----------|------|--------------------------------|--|----------|------|
|           | $\Pi \cdot 10^3$ , mm/year | $K$ , g/(m <sup>2</sup> ·h) | $\gamma$ | Z, % | $\Pi \cdot 10^3$ , mm/year | $K$ , g/(m <sup>2</sup> ·h) | $\gamma$ | Z, % | $\Pi \cdot 10^5$ , mm/year     | $K \cdot 10^3$ , g/(m <sup>2</sup> ·h) | $\gamma$ | Z, % |
| –         | 6,36                       | 5,71                        | –        | –    | 2,00                       | 1,80                        | –        | –    | 1,78                           | 16,00                                  | –        | –    |
| IV        | 0,86                       | 0,77                        | 7,4      | 86,5 | 0,38                       | 0,34                        | 5,0      | 81,0 | 0,22                           | 2,03                                   | 7,9      | 87,3 |
| V         | 0,54                       | 0,48                        | 12,0     | 91,7 | 0,21                       | 0,19                        | 9,6      | 89,6 | 1,48                           | 13,33                                  | 1,2      | 14,5 |
| VIII      | 0,48                       | 0,43                        | 13,3     | 92,5 | 0,80                       | 0,72                        | 2,1      | 51,2 | 1,37                           | 12,31                                  | 1,3      | 23,1 |

Специфічна адсорбція речовин IV, V і VIII на поверхні сталі може протікати за участю неподіленої пари електронів атомів нітрогену триазольного циклу, функціональної азотовмісної групи, кисню,  $\pi$ -електронів подвійного карбон-карбо-

нового зв'язку і бензольного ядра. В молекулах речовин IV і V атоми N<sub>1</sub> і N<sub>3</sub> заряджені позитивно, що обумовлює їхню взаємодію під час адсорбції з катодними ділянками поверхні. Атом кисню O<sub>6</sub> і бензольне ядро з надлишком негативного заряду сприяють взаємодії з анодними ділянками поверхні. При цьому для речовини V характерні як позитивніший, так і негативніший заряди на відповідних атомах. Локалізація позитивного заряду на атомі нітрогену N<sub>1</sub> триазольного циклу у вторинного аміну, а також другий реакційно-адсорбційний центр – нітроген аміногрупи сприяють максимальній синергетичній дії під час інгібування корозії сталі. При цьому речовині VIII притаманне максимальне значення енергії електронної взаємодії, що обумовлює суттєву реакційну здатність до утворення π-дативних зв'язків і металохелатних комплексів за участю атомів нітрогену з позитивним зарядом та донорно-акцепторної взаємодії за участю електронів бензольного ядра.

### ВИСНОВКИ

Похідні ацетонітрилу і вторинний амін, до складу яких входить триазолоазепінієвий фрагмент, інгібують корозію малоуглецевої сталі в кислому хлоридному ( $Z = 86,5...92,5\%$ ), сірководнево-кислотному середовищі ( $Z = 51,2...89,6\%$ ) та за умов біокорозії, ініційованої сульфатвідновлювальними бактеріями ( $Z = 14,5...87,3\%$ ). Взаємний вплив триазолоазепінієвого і *n*-толільного замісників у складі вторинного аміну сприяє максимальному синергетичному ефекту під час інгібування корозії сталі у кислому хлоридному середовищі. В молекулі ацетонітрилу *n*-толіл разом з триазолоазепінієвим замісником зумовлює синергетичну дію, а феніл – адитивний ефект.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано ингибирующее действие производных ацетонитрила и вторичного амина в солянокислой среде при коррозии малоуглеродистой стали. Показано, что в 1М растворе соляной кислоты защитный эффект составляет 86,5...92,5% (2 ммоль/л), в условиях сероводородной коррозии – 51,2...89,6%, биокоррозии – 14,5...87,3% (3,5 ммоль/л). При сравнении коэффициентов торможения триазолацетонитрила, бензальдегида, *n*-метилбензальдегида, метилтриазолоазепина, *n*-толуидина, которые являются структурными фрагментами исследованных соединений, установлено, что триазолоазепиниевый и арильный заместители в составе молекулы вторичного амина обеспечивают значительный синергический эффект, а в составе производных ацетонитрила – аддитивное действие.

*SUMMARY.* The inhibiting action of derivatives of acetonitrile and secondary amine in acid chloride medium at corrosion of mild steel has been explored. It is shown that the protective effect in 1M solution of chloride acid makes 86.5...92.5% (2 mmol/l), in sulfated hydrogen medium – 51.2...89.6%, under biocorrosion – 14.5...87.3% (3.5 mmol/l). At comparison of coefficients of braking of triazoloacetonitrile, benzaldehyde, *p*-methylbenzaldehyde, methyl-triazolazepine, *p*-toluidine – the matters being the structural fragments of the explored substances, it was set, that the presence of triazolazepine and aryl deputies in composition of the molecule of secondary amine provides a considerable synergetic effect, and in composition of derivatives of acetonitrile – additive action.

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
2. Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина / А. М. Демченко, К. Г. Назаренко, А. П. Макей и др. // Журн. прикл. химии. – 2004. – 77, Вып. 5. – С. 794–797.
3. Броміди [1,2,4]триазоло[4,3-а]азепінію – інгібітори мікробної корозії сталі / Н. Демченко, І. Курмакова, О. Гуменюк, О. Третяк // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. – Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – 2008. – Т. 2. – С. 538–542.
4. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
5. Курмакова І., Макей О., Новик А. 4,5-заміщені триазоліацетонітрили як інгібітори корозії сталі в кислих хлоридних середовищах // Проблеми корозії і протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. – Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – 2006. – Т. 2. – С. 869–873.

Одержано 09.08.2010