

**ИНГИБИРОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ
 МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРОИЗВОДНЫМИ
 ТРИАЗОЛОАЗЕПИНА**

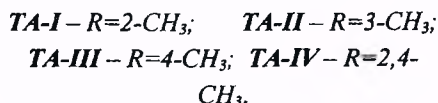
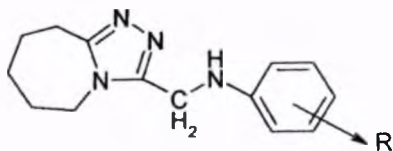
Встановлено інгібуючу дію похідних N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-ілметил) амінів за умов корозії сталі Ст3пс у кислому хлоридному середовищі. В залежності від розташування метильного замісника у бензеновому кільці захисний ефект зростає у наступному порядку: *орто, пара-*; *орто-, мета-*; *пара-*, що пояснюється впливом інгібіторів на зміну адсорбційного потенціалу з урахуванням електронної будови молекул.

Inhibiting action of derivatives of N-aryl-N-(6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,3-a]azepine-3-ilmethyl) amine under the conditions of corrosion of steel St3ps in the acid chloride environment was established. A protective effect multiplies in the following order: *ortho, para-*; *ortho-; meta-*; *para-*, depending on the position of methyl deputy in the benzene ring; that is explained by the influence of inhibitors on the change adsorption potential taking into account the electronic structure of molecules.

Высокие противокоррозионные свойства органических веществ с конденсированным азепиниевым циклом в кислых средах установлены в [1]. Соединения с триазолоазепиниевым циклом ингибируют кислотную коррозию [2], проявляют биоцидное действие и тормозят биокоррозию стали [3, 4]. На защитный эффект производных N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5Н-[1,2,4] триазоло[4,3-а]азепин-3-илметил)аминов при коррозии стали 45 в соляной кислоте влияет электронная природа и положение метильного заместителя в бензольном ядре [2], но зависимость защитных свойств от электронного строения молекул и адсорбционных характеристик ранее не рассматривалась.

Цель работы – изучить ингибирующие свойства указанных производных на кислотную коррозию малоуглеродистой стали и установить взаимосвязь с квантово-механическими характеристиками и электронным строением.

Исследовали ряд производных триазолоазепина (ТА) общей формулы:



Ингибирующее действие веществ изучали электрохимическим методом [5]. Коррозионная среда – 1М HCl, температура – 293 К. Поляризационные кривые (80 мВ/мин) торцевого электрода из стали Ст3пс снимали в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – Pt, значения потенциалов пересчитаны к н.в.э. Концентрация ингибиторов 0,01 моль/л. Механизм ингибирования устанавливали по характеру спада катодного тока (на 0,6 В отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в перемешиваемый раствор фона [6]. Расчет электронных зарядов и квантово-механических характеристик (энергия: E_1 – общая, E_2 – связи, E_3 – электронного взаимодействия; ΔH_f – энтальпия образования, μ – дипольный момент) молекул ТА проведен с использованием программы HyperChem (метод MNDO-PM3) канд. хим. наук Гуменюк О.Л. (Черниговский технологический университет). Статистическую обработку проводили для уровня значимости 0,95.

Результаты исследований ингибирующих свойств производных ТА в 1М HCl представлены на рис. 1 и в табл. 1, табл. 2.

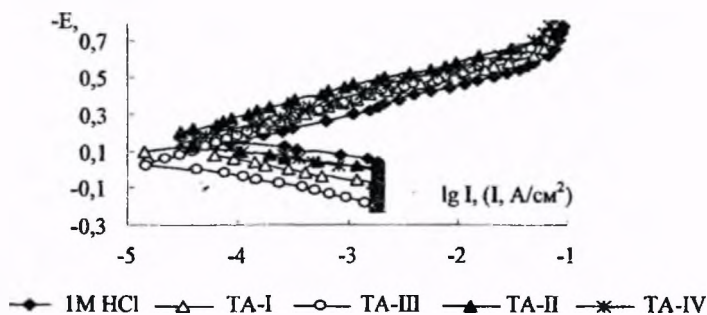


Рис. 1. Поляризационные катодные и анодные кривые стали Ст3пс

При введении в 1М HCl производных ТА потенциал свободной коррозии стали Ст3пс смещается, вещества ТА-I и ТА-III при E_c преимущественно тормозят анодное растворение металла ($\Delta E = 43$ и 95 мВ соответственно), ТА-II – катодный процесс ($\Delta E = 33$ мВ). Производное с двумя заместителями в *орто*- и *пара*-положении бензольного кольца (ТА-IV) практически не влияет на E_c .

Ингибиторы снижают ток свободной коррозии в $3,63 \dots 10,5$ раз, анодного и катодного парциальных процессов в $2,82 \dots 204,0$ и $2,19 \dots 7,58$ раз, соответственно (табл. 2).

Таблица 1
 Электрохимические параметры коррозионного процесса стали СтЗпс в 1М НС1

Ингибитор	Потенциал, В			Плотность тока, (А/м ²)			Константы уравнения Тафеля, В				$\Delta\varphi$, В
	$-E_c$	$-E_k$	$-E_a$	I_c	I_k	I_a	a_k	a_a	a_k	a_a	
ТА-I	0,102	0,260	0,022	0,23	4,57	2,75	0,836	0,266	0,160	0,080	0,448
ТА-II	0,178	0,328	0,084	0,20	1,32	17,38	0,904	0,204	0,160	0,080	-0,344
ТА-III	0,050	0,260	-0,060	0,10	4,57	0,24	0,836	0,348	0,160	0,080	0,989
ТА-IV	0,142	0,296	0,072	0,29	2,63	10,47	0,872	0,218	0,160	0,080	0,030
без ингибитора	0,145	0,206	0,120	1,05	10,00	48,98	0,782	0,168	0,160	0,080	

Примечание: E_k и E_a определены при $\lg I = -3,6$; I_c при $E_k = -0,3$ В; I_a при $E_a = -0,02$ В.

Таблица 2
 Коэффициенты торможения и защитный эффект стали СтЗпс в 1М НС1

Ингибитор	Коэффициент торможения			Защитный эффект, %		
	γ_c	γ_k	γ_a	Z_c	Z_k	Z_a
ТА-I	4,56	2,19	17,81	78,1	54,3	94,4
ТА-II	5,25	7,58	2,82	81,0	86,8	64,5
ТА-III	10,50	2,19	204,00	90,5	54,3	99,5
ТА-IV	3,63	3,80	4,68	72,4	73,7	78,6

Изменение электрохимических параметров парциальных процессов согласуется с коэффициентами ингибирования: константа уравнения Тафеля a_k увеличивается на 90 и 122 мВ для ТА-IV и ТА-II, соответственно, для ТА-I и ТА-III – на 54 мВ; константа a_a увеличивается на 36...180 мВ. При смене положения метильного заместителя в бензольном ядре производных ТА защитные свойства возрастают в ряду: орто, пара-; орто-; мета-; пара-. Было установлено, что взаимодействие производных ТА с поверхностью металла носит преимущественно электростатический характер: равновесие при адсорбции устанавливается в течение 20 – 35 секунд. Возможными адсорбционными центрами являются атомы азота, распределение зарядов в молекулах показано на рис.2. Линейный характер зависимости тока от времени (коэффициент корреляции $r = 0,96$) выявлен в координатах $\lg |I|/\infty - f(\tau)$, что свидетельствует о преимущественно энергетическом механизме ингибирования, на равномерно однородной поверхности при адсорбции производных ТА.

Квантово-механические характеристики производных ТА (табл. 3) показывают, что при наибольшей реакционной способности (максимальные значе-

ния энергий E_1 , E_2 , E_3 и ΔH_f) производное **ТА-IV** обладает наименьшим защитным эффектом (табл. 2) вследствие дополнительного отрицательного заряда на атоме $C_{(11)}$, что приводит к ослаблению электростатического взаимодействия и препятствует адсорбции ингибитора на отрицательно заряженной поверхности. Подобное распределение зарядов на атомах и в **ТА-I**, которое, как и **ТА-III**, является ингибитором анодного типа, но с меньшим защитным эффектом (табл. 2). Электростатическое взаимодействие **ТА-II** и **ТА-III** с поверхностью более сильное, что и обеспечивает высокие защитные свойства, а наибольшее ингибирующее действие производного с метильным заместителем в *para*-положении (**ТА-III**) объясняется дополнительным вкладом адсорбционного потенциала в эффект торможения ($\Delta\psi > 0$), в отличие от **ТА-II** ($\Delta\psi < 0$).

Таблица 3

Квантово-механические характеристики производных ТА

Ингибитор	Характеристика				
	ΔH_f , кДж/моль	E_1 , эВ	E_2 , эВ	E_3 , эВ	μ , D
ТА-I	774,71	-2720,93	-167,47	-21062,10	6,309
ТА-II	765,50	-2721,02	-167,56	-20690,16	6,258
ТА-III	769,10	-2720,10	-167,52	-20635,60	6,627
ТА-IV	1223,95	-2865,19	-174,72	-22939,98	6,735

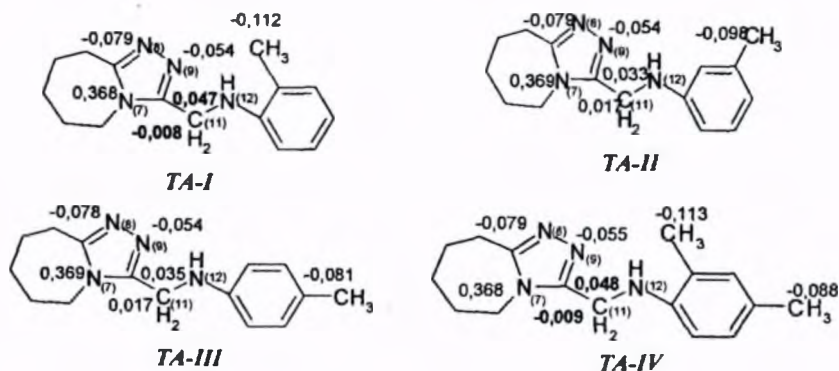


Рис. 2. Распределение электронной плотности на атомах молекул производных ТА

В ряду производных триазолоазепина наибольший защитный эффект при кислотной коррозии малоуглеродистой стали проявляют соединения с

метильным заместителем в *пара*- или *мета*- положении бензольного кольца, что объясняется электронным строением молекул и параметрами их адсорбции.

Список литературы: 1. Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М. и др. Новые производные имидазо (1,2-а)азепина – эффективные ингибиторы кислотной коррозии // Защита металлов. – М.: РАН, 1994 – Т. 30, № 5. – С. 550 – 551. 2. Демченко А.М., Назаренко К.Г., Макей А.П. и др. Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина // Журнал прикладной химии. – С.П.: РАН – 2004. – Т. 77, Вып. 5. – С. 794 – 797. 3. Курмакова И.М., Приходько С.В. Структура та протикорозійні властивості азотовмісних гетероциклічних сполук // Тези доп. XXI Української конференції з органічної хімії. – К.: Центр інформаційних технологій, 2007. – С. 41. 4. Курмакова И.Н., Приходько С.В. Влияние производных триазолоазепина на коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных сталей в условиях микробной коррозии // Эко-технологии и ресурсосбережение. – К.: Институт газа НАН Украины, 2007. – № 2. – С. 16 – 19. 5. Фрейман Л.Н., Макаров В.А., Брыксия И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. – Л.: Химия, 1972. – 240 с. 6. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ижевск: Удмуртия, 1980. – 128 с.

Поступила в редколлегию 22.05.08

УДК 614.841

М.В. КУСТОВ, адъюнкт, **В.Д. КАЛУГИН**, докт. хим. наук,
Университет гражданской защиты Украины, г. Харьков, Украина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЖАРОТУШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В роботі розглянуто вплив добавок електролітів та неелектролітів на фізико-хімічні властивості істинних розчинів. Оптимізовано фізико-хімічні властивості істинних розчинів за часом гасіння модельного осередку пожежі. Розглянуто здатність розчинів електролітів до інгібування активних центрів полум'я. Вказані уявлення про механізми підвищення вогнегасної ефективності води за допомогою додавання до неї електролітів.

In the work influence of additives of electrolits and not electrolits on physical and chemical properties of true solutions is considered. Physical and chemical properties of true solutions on time of extinguish mod-