

Влияние структуры бромидов имидазо[1,2-а]азепиния на их противокоррозионную активность

© В. Г. Старчак, И. Н. Курмакова, В. Н. Челябинова, С. В. Грузнова, Н. А. Кузина, А. М. Демченко, А. П. Третяк

УДК 620.197

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст. 45 в кислой среде (HCl), ингибированной производными имидазо[1,2-а]азепиния. Механизм защиты интерпретирован в терминах частных эффектов ингибирования: блокировочного, активационного, энергетического.

Азотсодержащие гетероциклические соединения, включающие имидазольный (бензимидазольный) цикл с различными заместителями, ингибируют коррозию металлов в кислых средах [1, 2]. Однако сведения о противокоррозионной активности веществ, содержащих имидазольное кольцо, конденсированное с гидрированным азепином, чрезвычайно ограничены [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние химической структуры бромидов имидазо[1,2-а]азепиния (БИА) на их противокоррозионную активность.

Экспериментальная часть

Состав и строение веществ (табл. 1) доказаны на основе спектров ПМР, данные элементного анализа соответствуют расчетным.

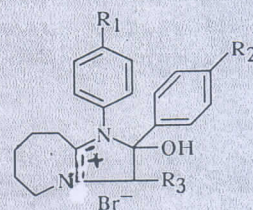
Ингибирующее действие БИА оценивали гравиметрическим и электрохимическим методами. Гравиметрические испытания проводили на образцах стали Ст. 45 цилиндрической формы диаметром 14 и длиной 15 мм в растворе, содержащем 10 мас% HCl, при температуре 20–60°C. Продолжительность испытаний при 20°C 6, при 40 и 60 1 ч; концентрация ингибитора 10<sup>-3</sup> моль × л<sup>-1</sup>. Рассчитывали защитный эффект Z<sub>m</sub> (%) и энергию активации коррозионного процесса E (кДж · моль<sup>-1</sup>). Маловероятные данные отбрасывали с учетом Q-критерия [5]. Стандартная ошибка при 6 измерениях, коэффициенте Стьюдента t<sub>0.95</sub>=2.57 не превышала 10%.

Поляризационные кривые, полученные с помощью потенциостата П-5848 на торцевом электроде из стали Ст. 45, впрессованном во фторопластовый кожух, снимали от потенциала его

свободной коррозии до -0.7 В, а затем до 0.7 В стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Скорость развертки потенциала 20 мВ · мин<sup>-1</sup>. Коррозионная среда — растворы HCl с pH=0–1. Электрод сравнения — хлорсеребряный, потенциал пересчитан на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод — платиновый. Температура измерений 20°C. С использованием имеющихся на всех поляризационных кривых тафелевых участков определяли: тафелевы константы a и b; катодный i<sub>к</sub> и анодный i<sub>а</sub> токи при заданных значениях φ и потенциал φ<sub>к</sub> и φ<sub>а</sub> при заданных токах; скорость J<sub>с</sub> и потенциал свободной коррозии φ<sub>с</sub>, а также коэффициенты торможения электрохимической коррозии в целом γ<sub>з</sub>, ее катодной γ<sub>к</sub> и анодной γ<sub>а</sub> реакций и их токов обмена по металлу и водороду — γ<sub>М</sub><sup>0</sup> и γ<sub>Н</sub><sup>0</sup>.

Таблица 1

Характеристика производных БИА



№ ингибитора	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	Br	OCH <sub>3</sub>	H
2	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	H
3	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
4	OCH <sub>3</sub>	Cl	H
5	OCH <sub>3</sub>	H	H

Черниговский технологический институт  
Поступило в Редакцию 28 июля 1995 г.  
После исправления в феврале 1996 г.

По данным аналитических определений скорости растворения стали при  $\varphi_c$  и  $\varphi_k = \varphi_c + \Delta\varphi_k$  ( $\Delta\varphi_k = -0.2 \div -0.4$  В) определяли скорость химической коррозии [6-8] и соответствующий показатель ее торможения  $\gamma_x$ . Рассчитывали также коэффициент катодно-ингибиторной защиты  $\beta_3 = J_c/J'$  ( $J'$  — скорость растворения стали в ингибированной среде при  $\varphi_k = -0.6$  В,  $J_c$  — при  $\varphi_c$ ). Из токов обмена  $i_M^0$  и  $i_H^0$  вычисляли кинетические активационные коэффициенты  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  как вклады частных коэффициентов ингибирования [6-8] в результирующий коэффициент  $\gamma = \gamma_3 \gamma_x$ ; по  $\Delta\psi_1$  находили  $\gamma_4$ , который характеризует энергетический эффект, и определяли  $\gamma_3$ , связанный с блокировочным действием, по формуле  $\gamma_3 = \gamma / (\gamma_1 \gamma_2 \gamma_4)$ .

Потенциостатическую хронограмму тока ( $i - \tau$ ) при исследовании ингибирования катодного процесса регистрировали при потенциале, на 0.5 В ниже стационарного потенциала свободной коррозии без ингибитора. Раствор перемешивали магнитной мешалкой (частота 80-100 об·мин<sup>-1</sup>).

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы, написанной на языке GW BASIC, позволяющей вычислять корреляционные отношения и коэффициенты корреляции  $r$  для зависимостей:  $\lg i - \tau$ ;  $\lg \Delta i - \lg \tau$ ;  $\lg \gamma - \lg \tau$ ,  $\Delta i - \lg \tau$ ;  $\lg(\lg i / i_\infty) - \tau$ ;  $\lg(\lg \gamma) - \lg i$ , а при  $r > 0.85$  на основании линейного регрессионного анализа получать уравнение вида  $y = a + bx$ . Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2-6 и на рис. 1, 2.

Таблица 2

Защитное действие производных БИА в растворе, содержащем 10 мас% HCl, на стали Ст.45

№ ингибитора	Степень защиты $Z_m$ (%) при температуре (°C)			Энергия активации $E$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )
	20	40	60	
1	95.0±0.3	97.1±0.5	96.4±0.5	76.1 <b>49</b>
2	93.4±0.1	96.6±0.5	98.1±0.4	43.4 <b>50</b>
3	96.7±0.3	97.2±0.5	98.3±0.1	44.9 <b>51</b>
4	93.0±1.0	96.3±0.3	95.5±0.1	75.6 <b>52</b>
5	93.0±0.1	93.4±1.0	90.4±0.3	83.3 <b>53</b>

Таблица 3

Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов стали Ст.45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль·л<sup>-1</sup>

№ ингибитора	Ток коррозии $i_c$ (А·м <sup>-2</sup> )	Потенциал коррозии $-\varphi_c$ (В)	Табелевы константы (В)		Потенциал (В)		Поляризацияное сопротивление $R_{п} \cdot 10^2$ (Ом·м <sup>2</sup> )
			$a_k$	$a_a$	катодный $-\varphi_k$	анодный $-\varphi_a$	
-	0.871	0.29	0.97	0.57	0.41	0.24	9.5
1	0.029	0.25	1.18	0.63	0.64	0.16	287.5
2	0.057	0.25	1.13	0.61	0.58	0.17	144.0
3	0.079	0.24	1.11	0.60	0.56	0.17	104.3
4	0.100	0.16	1.01	0.68	0.46	0.09	82.8
5	0.050	0.25	1.15	0.61	0.60	0.17	165.6

Примечание. Значения  $\varphi_k$  и  $\varphi_a$  определяли при  $i_k = i_a = 4$  А·м<sup>-2</sup>.

$b_a = 9.04$   
 $b_k = 0.2$

Таблица 4

Приближенная оценка частных эффектов ингибирования

№ ингибитора	Сдвиг потенциала $\Delta\psi_1$ (В)	Результирующий коэффициент торможения $\gamma \cdot 10^{-4}$	Частные эффекты ингибирования			
			Кинетические		блокировочный $\gamma_3$	энергетический $\gamma_4$
			$\gamma_1$ (по $i_M^0$ )	$\gamma_2$ (по $i_H^0$ )		
1	0.04	139	53	9.2	1670	1.7
2	0.04	38	38	4.1	1430	1.7
3	0.05	28	32	3.3	1360	1.9
4	0.13	2490	124	1.5	25700	5.2
5	0.04	44	38	5.0	1360	1.7

При введении ингибиторов в кислоту потенциал коррозии стали Ст.45 повышается на 40-130 мВ, что указывает на преимущественное торможение анодной реакции вблизи  $\varphi_c$ . Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов удовлетворительно коррелируют с коэффициентами ингибирования (табл. 2-5, рис. 1): константы  $a_k$  и  $a_a$  возрастают соответственно на 40-210 и 30-110 мВ. У всех ингибиторов преобладает блокировочный механизм (табл. 4, 6), а высокие величины блокировочного коэффициента указывают на большую

Таблица 5

Эффективность ингибирования стали Ст.45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль л<sup>-1</sup>

№ ингибитора	Коэффициенты торможения						Эффективность защиты	
	электрохимической коррозии $\gamma_3$	катодной реакции $\gamma_k$	анодной реакции $\gamma_a$	химической коррозии $\gamma_x \cdot 10^{-4}$	по токам обмена		катодно-ингибиторной $\beta_3 \cdot 10^{-9}$	катодной $\beta_{кп} \cdot 10^{-7}$
					$\gamma_M^o \cdot 10^{-4}$	$\gamma_H^o$		
1	30	16	55	4.6	17	28	2.5	8.2
2	15	8.0	25	2.5	6.1	8.3	1.4	9.1
3	11	5.6	25	2.5	3.7	6.0	1.4	13
4	8.7	1.6	1590	290	220	1.8	160	1800
5	17	10	25	2.5	6.1	11	1.4	8

Примечание. Значения  $i_k$  и  $i_a$  определяли при  $\varphi_k = -0.6$  и  $\varphi_a = -0.2$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_{кп}$  — при  $\varphi_k = -0.6$  В.

Таблица 6

Результаты линейного регрессионного анализа графической обработки кривых спада тока

№ ингибитора	Коэффициент корреляции	Уравнение	Механизм
1	0.99	$\Delta i = (1196 \pm 10) + (199 \pm 6) \lg \tau$	Блокировочный на равномерно-неоднородной поверхности
3	0.97	$\Delta i = (165 \pm 6) + (59 \pm 3) \lg \tau$	То же
4	0.97	$\Delta i = (526 \pm 12) + (69 \pm 7) \lg \tau$	Блокировочный на экспоненциально-неоднородной поверхности
	0.97	$\lg \Delta i = (1.726 \pm 0.006) + (0.048 \pm 0.003) \lg \tau$	
5	0.97	$\lg \gamma = (0.368 \pm 0.015) + (0.122 \pm 0.001) \lg \tau$	Энергетический на равномерно-неоднородной поверхности
	0.97	$\lg(\lg \gamma) = -(0.405 \pm 0.01) + (0.095 \pm 0.007) \lg \tau$	Энергетический на равномерно-однородной поверхности
	0.96	$\lg \gamma = (0.15 \pm 0.01) + (0.009 \pm 0.001) \lg \tau$	Энергетический на равномерно-неоднородной поверхности

роль хелатного и суперхелатного эффектов [9, 10] в ингибировании, обеспечивающих процессы поверхностного комплексообразования (макроциклические комплексы и металлохелаты с п-связями) [11].

Введение (+R)-заместителя — OCH<sub>3</sub> — активного резонансного донора ( $\sigma_R^+ = -0.71$ ) [12] в первое бензольное кольцо (ингибитор № 5) приводит к возрастанию энергии активации  $E$  на 16.3 кДж·моль<sup>-1</sup>, что обеспечивает достаточно высокое ингибирование катодной реакции ( $\gamma_k = 10$ ) в основном за счет блокировки активных центров на катодных участках поверхности металла, а также энергетического эффекта на равномерно-неоднородной поверхности (табл. 5, 6). Менее активный (+R)-заместитель — Cl ( $\sigma_R^+ = -0.19$ ), дополнительно введенный во второе

бензольное кольцо (ингибитор № 4), заметно (на 7.7 кДж·моль<sup>-1</sup>) снижает  $E$  по сравнению с ингибитором № 5, что вызывает деполаризацию катодного процесса на 140 мВ и резкое (более чем в 6 раз) увеличение скорости катодной реакции и соответственно снижение  $\gamma_k$ . Вместе с тем достаточно высокая энергия активации  $E$  у ингибитора № 4 вызывает поляризацию (на 150 мВ против  $E$  без ингибитора) анодной реакции, что подтверждается максимальной тафелевой константой  $a_a = 0.68$  и как следствие — сильным торможением анодного растворения ( $\gamma_a = 1590$ , что в 60 раз больше, чем у ингибитора № 5). Это обусловлено максимальным вкладом блокировочного ( $\gamma_3 \approx 2.5 \cdot 10^4$ ) и энергетического ( $\gamma_4 = 5.2$ ) эффектов, превышающих в 20–40 раз соответствующие эффекты у ингибитора № 5.

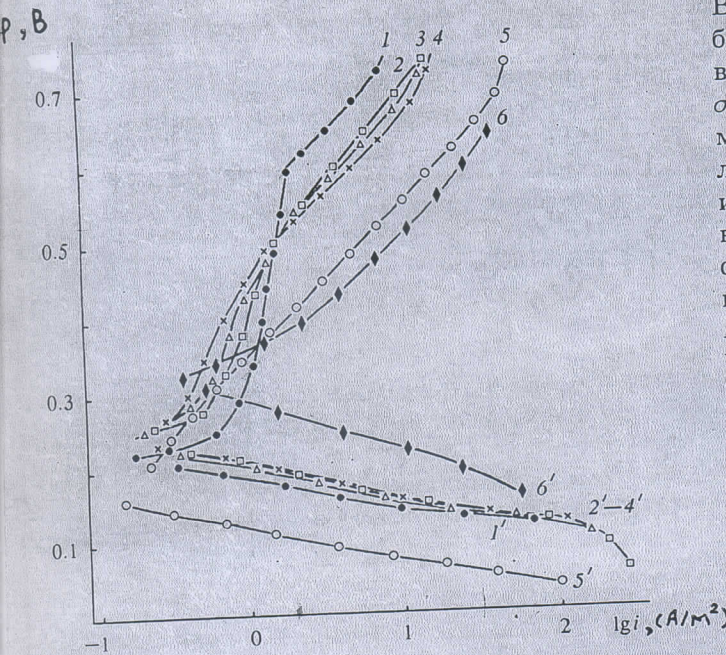


Рис. 1. Поляризационные катодные (1-6) и анодные (1'-6') кривые на стали Ст.45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль·л<sup>-1</sup>.  $\phi$  - потенциал (В),  $i$  - плотность тока (А·м<sup>-2</sup>). Ингибитор: 1, 1' - № 1; 2, 2' - № 5; 3, 3' - № 2; 4, 4' - № 3; 5, 5' - № 4; 6, 6' - без ингибитора.

Введение (+R)-заместителя — OCH<sub>3</sub> во второе бензольное кольцо ингибитора № 1 (с наличием в первом бензольном кольце Br-заместителя,  $\sigma_R^+ = -0.16$ ) вызывает повышение  $E$  и максимальное возрастание  $a_k$  (на 210 мВ), что обуславливает максимальный рост коэффициентов ингибирования —  $\gamma_3, \gamma_k$  и частного вклада активационного эффекта —  $\gamma_2$ , увеличивающихся соответственно в 9.7 и 6 раз по сравнению с ингибитором № 4.

Br-Заместитель во втором бензольном кольце (ингибитор № 2) при наличии активного резонансного донора — OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в первом ( $\sigma_R^+ = -0.68$ ) вызывает максимальное снижение энергии активации  $E$  (на 23.6 кДж·моль<sup>-1</sup>), что объясняет увеличение скорости катодной реакции в 2 раза и снижение  $\gamma_k$  и  $\gamma_2$  в 2 и 2.2 раза по сравнению с ингибитором № 1.

Ингибитор № 3 с активными резонансными донорами в первом и втором бензольных кольцах (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) повышает энергию активации на 1.5 кДж·моль<sup>-1</sup> и заметно увеличивает вклад энергетического эффекта по сравнению с ингибитором № 2 (1.9 против 1.7). Вместе с тем низкое значение  $E$  у ингибитора № 3 свидетельствует о хемосорбционном механизме его действия [1, 2] с хелатообразованием. Поэтому при повышении температуры наблюдается увеличение степени защиты ( $Z_m = 98.3\%$  при 60°C против 96.7 при 20°C). Определенную роль играет также (+R)-заместитель — CH<sub>3</sub> ( $\sigma_R^+ = -0.22$ ) в имидазольном кольце, повышающий поверхностную активность хелатных комплексов за счет гидрофобной метильной группы и способствующий образованию прочных устойчивых хелатных пленок на поверхности металла в результате компланарной адсорбции гетероциклического имидазольного фрагмента.

Наличие на начальных участках поляризационных кривых предельных токов (минимальный  $i_{пред}$  у ингибитора № 3) указывает на химическую стадию процесса, предшествующую электрохимической, у ингибиторов № 1-3, 5 (СЕ-механизм). Очевидно, у ингибитора № 4 следует ожидать ЕС-механизм, что согласуется с максимальным вкладом энергетического эффекта  $\gamma_4 = 5.2$ .

**Выводы**

1. Производные бромидов имидазо[1,2-*a*]азепина являются высокоэффективными ингибиторами кислотной коррозии.
2. Основной вклад в результирующий защитный коэффициент вносит блокировочный эффект за

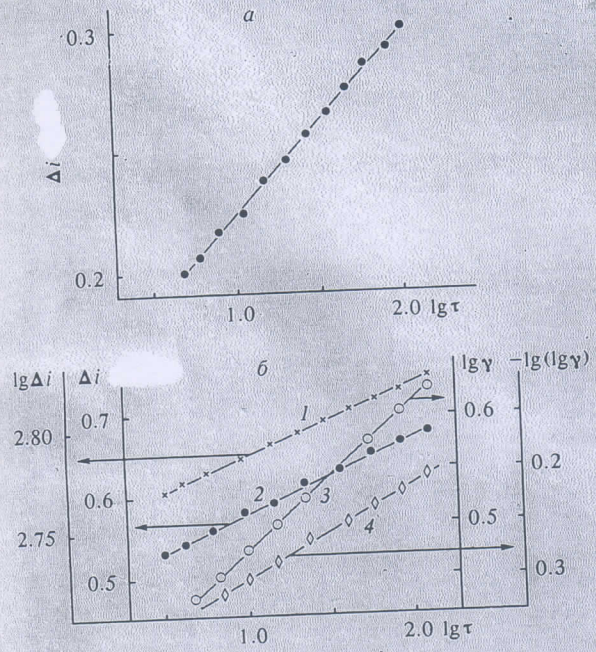


Рис. 2. Кривые спада тока.  $\Delta i$  - изменение тока (А·м<sup>-2</sup>),  $\tau$  - время. Ингибитор: а - № 3, б - № 4.

Количественная оценка энергетического и блокировочного эффектов коррелирует с данными табл. 6.

счет образования устойчивых хелатных пленок макроциклических хелатов и металлохелатов с  $\pi$ -связями.

### Список литературы

- [1] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- [2] Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. // Итоги науки и техники: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 15. С. 132-184.
- [3] Грузнова С.В., Курмакова И.Н., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 6. С. 1020-1023.
- [4] Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 5. С. 550-551.
- [5] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [6] Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 181 с.
- [7] Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
- [8] Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 4. С. 7-12.
- [9] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [10] Старчак В.Г., Кузина Н.А., Красовский А.Н. и др. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 9. С. 1524-1527.
- [11] Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные хелаты. М.: Химия, 1991. 304 с.
- [12] Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.