

УДК 620.197.3

О.О. Королев ^а, О.С. Бондар ^б, І.М. Курмакова ^б, О.І. Сиза ^б**ВПЛИВ ПРОТОНУВАННЯ НА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІГЕТЕРОАТОМНИХ ІНГІБІТОРІВ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ**^а Державний науково-дослідний інститут випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки, м. Чернігів, Україна^б Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів Україна

Досліджено вплив ступеня протонування молекули на ефективність інгібування кислотної корозії конструкційної сталі вторинними амінами з триазолоазепінметильним і арильним замісниками, що одержано шляхом взаємодії 7-метоксі-3,4,5,6-тетра-гідро-2*H*-азепіну з гідразидами заміщених *N*-ариламінооцтових кислот. Квантово-хімічними розрахунками показано, що для вторинних амінів, які відрізнялися замісником (-H, -F, -Cl, -I) в *para*- положенні бензольного кільця, форма існування молекул у розчині залежить від рН середовища. Вплив зазначеного фактора є суттєвим в межах рН від 0 до 3. Встановлено, що висока протикорозійна дія (>85% при концентрації 1 ммоль/л) забезпечується за умови переважання у сульфатнокислому середовищі молекул протонованих за атомом азоту триазольного циклу. Це реалізується для всіх досліджених похідних в 0,1 М розчині сульфатної кислоти (рН 0,7) та для сполук з *para*-хлорфенільним та *para*-йодфенільним замісником в 0,5 М (рН 0). За результатами поляризаційних вимірювань зроблено висновок, що найбільша ефективність інгібування (96,09% в 0,1 М H₂SO₄) сполуки з *para*-йодфенільним замісником пояснюється її специфічною адсорбцією з утворенням стабілізованого комплексу з перенесенням заряду від адсорбату на метал, що зумовлює утворення міцного захисного шару інгібітора на поверхні сталі. Захисний ефект знижується при збільшенні у розчинах кількості молекул протонованих за двома атомами азоту, що відбувається при збільшенні кислотності середовища, або непротонованих форм при збільшенні рН, що пояснюється ускладненням адсорбції досліджених вторинних амінів.

Ключові слова: вторинні аміни, полігетероатомні інгібітори, протонування, кислотна корозія, конструкційна сталь.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-101-107

Вступ

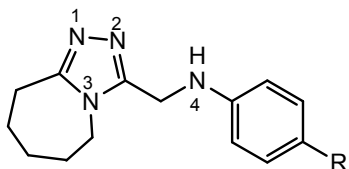
З метою збереження металофонду при використанні кислотних середовищ у різних галузях народного господарства – хімічній, харчовій, машинобудівельній промисловості, зокрема для кислотних промивань технологічного обладнання, травлення металу, тощо, застосовують інгібітори корозії. Більшість з них є полігетероатомними органічними сполуками [1]. Висока ефективність таких сполук, зокрема азотвмісних [1], зумовлена їх здатністю до адсорбції на поверхні металу за участю неподіленої електронної пари атома азоту та утворенням поверхневої захисної плівки. Незалежно від механізму ад-

сорбції, для забезпечення протикорозійної дії інгібітора важливим є розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах молекули, що може змінюватися відповідно до ступеня протонування молекул. Для полігетероатомних азотвмісних інгібіторів, якими є похідні триазолоазепіну [2], імідазоазепіну [3], тощо, зміна ступеня протонування в середовищах з різною кислотністю може приводити до зміни механізму їх дії (електростатичний, хімічна або специфічна адсорбція) та ефективності захисту. Це особливо важливо враховувати для інгібіторів, які є полігетероатомними органічними основами, зокрема амінами.

Мета даної роботи: дослідити вплив природи замісника в *para*- положенні бензольного ядра у складі вторинних амінів з триазолоазепінометильним і арильним замісниками на ступінь протонування молекул та ефективність їх захисної дії при кислотній корозії конструкційної сталі в сульфатних середовищах з різним рН.

Експериментальна частина

Як інгібітори корозії досліджували N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-а]-азепін-3-ілметил)-аміни із наступною загальною формулою



де I - R=H; II - R=F; III - R=Cl; IV - R=I.

Сполуки одержано шляхом взаємодії 7-метокси-3,4,5,6-тетрагідро-2H-азепіну з гідразидами заміщених N-ариламінооцтових кислот [4]. Будова сполук доведена методом ^1H ЯМР спектроскопії (Bruker-300). Чистота сполук підтверджена хроматомас-спектрометричним аналізом (LC/MSD) на приладі серії Agilent 1200 з мас-спектрометричним детектором Mass Quad G1956B (Agilent Technologies Inc.).

Ефективність вторинних амінів як інгібіторів корозії досліджували за втратою маси зразків сталі в агресивних середовищах та за величиною поляризаційного опору. Гравіметричні дослідження проводили на пластинах конструкційної сталі Ст3пс (площа поверхні $0,0027\text{ м}^2$) відшліфованих до 4–5 класу шорсткості. Перед внесенням у корозивне середовище зразки сталі знежирювали етиловим спиртом і зважували на аналітичних терезах з точністю $5 \cdot 10^{-5}$ г. Як корозивне середовище використовували 0,01 М (рН 1,7); 0,1 М (рН 0,7) та 0,5 М (рН 0) розчини H_2SO_4 . Час витримки зразків 6 год, оскільки відомо, що корозійні руйнування найбільш активно відбуваються саме в перші години взаємодії з агресивним середовищем, а далі процес дещо уповільнюється. Температура дослідження 298 ± 2 К, концентрація інгібітора 1 ммоль/л.

За одержаними результатами обчислювали швидкість корозії без та за присутності інгібітора ($k_m = \Delta m / (S \cdot \tau)$, де Δm – втрата маси зразка (г); S – площа зразку (м^2); τ – час (год)), коефіцієнт

гальмування корозії ($\gamma_m = k_m / k_m'$, де k_m , k_m' – швидкість корозії без та за присутності інгібітора, відповідно), ефективність інгібування ($Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \cdot 100\%$).

Вимірювання поляризаційних характеристик процесу корозії проводили на індикаторі поляризаційного опору P5126. Це двоелектродний електрохімічний перетворювач, до якого входять два ідентичні циліндричні електроди зі сталі 20: діаметр – 6 мм, довжина – 30 мм, площа кожного електрода – 6 см^2 , відстань між електродами – 7 мм. Зразки шліфували на верстаті до досягнення показника шорсткості поверхні не більше 0,8 мкм, а потім знежирювали в ацетоні або спирті і зберігали в ексікаторі.

Вимірювання поляризаційного опору (R_p), який відображає опір протікання анодного і катодного процесів ($R_{pa} = \Delta\phi_a / i$; $R_{pk} = \Delta\phi_k / i$, де $\Delta\phi_a$, $\Delta\phi_k$ – анодна і катодна поляризація (В); i – густина струму корозії (А/м^2)), виконували періодично після того, як процес перейде у стаціонарний режим.

Точність експериментального визначення швидкості корозії за гравіметриєю та поляризаційного опору за електрохімічним методом при кількості вимірювань $n=5$, з ймовірністю 0,95, складає $\pm 5\%$.

Окисно-відновний потенціал (E, мВ) корозивного середовища вимірювали з використанням датчика і регістратора LabQuest 2 (Vernier Software & Technology). Електрод порівняння – хлорсрібний. Похибка вимірювання $\pm 0,5$ мВ.

Розрахунки зарядів атомів молекул вторинних амінів здійснено з використанням комп'ютерної програми Chem3D 9.0 (Cambridge Soft). Ступінь протонування молекул у розчинах з різним значенням рН визначали за допомогою пакета програм ACDLabs 6.0. (ACD/Log D, Advanced Chemistry Development Inc.)

Потенціал іонізації (IP) молекул вторинних амінів визначали як енергію вищої зайнятої молекулярної орбіталі, взятої з протилежним знаком (за теоремою Купманса); розрахунки проводили з використанням комп'ютерної програми Hyperchem.

Результати і обговорення

Досліджені вторинні аміни мають основні властивості і у кислотному середовищі здатні приєднувати протон з утворенням органічного катіона за рівнянням $(R)_2\text{NH} + \text{H}^+ \rightarrow (R)_2\text{NH}_2^+$. Ці сполуки у водних розчинах, в залежності від кислотності середовища, можуть знаходитися у різних формах: непротонованій, протонованій по одному або декількох атомах азоту.

За результатами розрахунків (ACD-LABS; ACD/LogD) одержано залежності вірогідності існування молекул у певній формі від рН середовища (рис. 1). Видно, що найбільший вплив рН середовища на ступінь протонування молекул відбувається в межах від 0 до 3, тоді як у слабкокислих, нейтральних і лужних середовищах протонування цих сполук не відбувається. При цьому відслідковується, що існування вторинних амінів в тій чи іншій формі залежить від природи замісника у бензольному кільці. Так, для сполуки I (з незаміщеним фенільним фрагментом) при значеннях рН в межах від 0 до 0,4 молекула переважно протонувана за двома атомами азоту N¹ та N⁴, в інтервалі 0,4 < рН < 1,7 – переважно протонувана лише за N¹, і в менш кислому середовищі – непротонувана. Для сполуки II (з *para*-фторфенільним замісником) молекула переважно протонувана за двома атомами азоту N¹ та N⁴ в межах рН від 0 до 0,3, в інтервалі 0,3 < рН < 1,7 – переважно за N¹ і в менш кислому середовищі – непротонувана.

Для сполук III та IV при рН < 1,3 переважно є форма молекули протонуваної за атомом N¹. При рН > 1,3 – більшість молекул вторинних амінів з *para*-хлорфенільним і *para*-йодфенільним замісниками є непротонуваними.

Вірогідність існування різних за ступенем протонування форм молекул вторинних амінів у досліджених розчинах сульфатної кислоти (рН 0; рН 0,7; рН 1,7) наведено у табл. 1.

Відслідковується, що при рН 0 та рН 0,7 вірогідність існування молекул протонуваних за двома атомами азоту (N¹ та N⁴) зростає в ряду I < Cl < F < H, тоді як для непротонуваної форми та протонуваної за N¹ спостерігається протилежна закономірність: I > Cl > F > H. При зменшенні кислотності середовища до рН 1,7 – для непротонуваної і протонуваної за N¹ та N⁴ форм зазначена закономірність зберігається, але для протонуваної за N¹ формою спостерігається проти-

Таблиця 1
Вірогідність існування різних за ступенем протонування форм молекул вторинних амінів у досліджених водних розчинах сульфатної кислоти

Сполука (R)	Вірогідність існування молекул у певній формі, %		
	непротонувана	протонувана	
		по N ¹	по N ¹ та N ⁴
рН 0			
I (H)	0,5	27,3	72,1
II (F)	0,6	33,0	66,4
III (Cl)	2,5	74,8	22,7
IV (I)	4,7	88,2	7,1
рН 0,7			
I (H)	6,0	61,6	32,4
II (F)	6,6	66,7	26,8
III (Cl)	13,5	81,5	4,9
IV (I)	21,0	77,8	1,2
рН 1,7			
I (H)	48,1	49,3	2,6
II (F)	48,6	49,4	2,0
III (Cl)	62,2	37,5	0,2
IV (I)	72,9	27,0	0

лежна закономірність, а саме не зменшення, а зростання вірогідності існування в ряду I < Cl < F < H.

Різна ступінь протонування молекул вторинних амінів зумовлює відповідний розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах, зокрема атомах азоту (табл. 2).

Для протонуваної за двома атомами азоту N¹ та N⁴ форм молекул сполук I та II всі атоми азоту заряджені позитивно, тобто при адсорбції інгібітора можлива лише електростатична взаємодія з негативно зарядженими ділянками поверхні сталі. У такому випадку не слід очікувати високої ефективності інгібування для сполук I та II, що і підтверджується результатами гравіметричних досліджень – ступінь захисту становить 73,45% та 79,08%, відповідно (табл. 3).

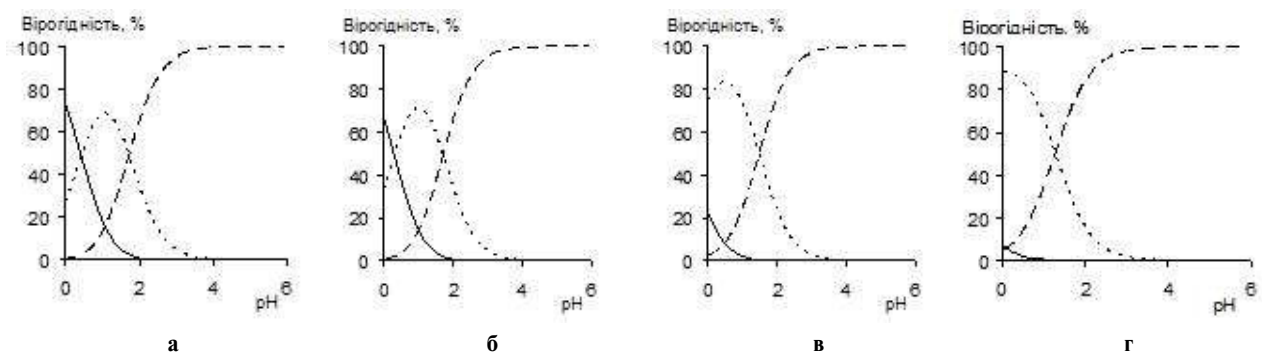


Рис. 1. Залежність вірогідності існування молекул вторинних амінів у різних формах в залежності від рН середовища: а – I; б – II; в – III; г – IV (— непротонувана форма; ---- протонувана по N¹; — протонувана по N¹ та N⁴)

Таблиця 2

**Розподіл зарядів на реакційно-адсорбційних центрах молекул вторинних амінів
в залежності від ступеня їх протонування**

Сполука (R)	Форми існування молекул у водних кислотних розчинах											
	непротонувана форма				протонувана за N ¹				протонувана за N ¹ та N ⁴			
	N ¹	N ²	N ³	N ⁴	N ¹	N ²	N ³	N ⁴	N ¹	N ²	N ³	N ⁴
I (H)	-0,081	-0,069	0,275	0,021	-0,041	-0,075	0,338	0,533	0,111	0,032	0,355	0,437
II (F)	-0,080	-0,070	0,278	0,027	-0,040	-0,075	0,339	0,531	0,113	0,033	0,354	0,419
III (Cl)	-0,080	-0,069	0,227	0,029	-0,042	-0,074	0,336	0,511	-0,011	-0,069	0,406	0,521
IV (I)	-0,081	-0,067	0,278	0,025	-0,043	-0,074	0,335	0,513	-0,024	-0,083	0,372	0,589

Таблиця 3
**Протикорозійна дія вторинних амінів в водних
розчинах сульфатної кислоти**

Сполука (R)	Ефективність інгібування при кислотній корозії сталі, Z _m , %		
	0,5 М Н ₂ SO ₄ (рН 0)	0,1 М Н ₂ SO ₄ (рН 0,7)	0,01 М Н ₂ SO ₄ (рН 1,7)
I (H)	73,45	88,58	83,99
II (F)	79,08	91,21	79,51
III (Cl)	85,67	93,38	80,03
IV (I)	92,53	96,09	86,99

Наявність позитивно та негативно заряджених адсорбційно-реакційних центрів для різних форм існування досліджених вторинних амінів дозволяє реалізуватися при їх адсорбції декільком механізмам: електростатичній взаємодії з поверхнею металу та специфічній адсорбції з утворенням поверхневих комплексів з переносом зарядів на вільні орбіталі заліза. При цьому, як показано в роботах Вдовенко зі співробітниками [5], до складу поверхневих комплексів при інгібувальній дії амінів можуть входити також продукти корозії та компоненти розчину. Реалізація механізму специфічної адсорбції підтверджується залежністю ступеня захисту від потенціалу іонізації (IP), який для сполук з замішеним фенільним фрагментом (II, III, IV) становить 8,83; 8,71 та 8,65 eV, відповідно. Для всіх досліджених рН ефективність інгібування збільшується зі зменшенням IP.

Найбільша ефективність інгібування (табл. 3) виявлена для всіх досліджених сполук в 0,1 М розчині Н₂SO₄ (рН 0,7). Захисна дія залишається високою (>85%) для сполук III та IV і в 0,5 М Н₂SO₄ (рН 0). В цих розчинах переважною формою існування вторинних амінів є молекули протонувани по атому N¹ (табл. 1). При збільшенні кислотності середовища до рН 0 та при зменшенні кислотності середовища до рН 1,7 захисний ефект всіх досліджених сполук

зменшується, аналогічно зменшується вірогідність існування молекул протонуваних по одному атому азоту. Вірогідно, збільшення непротонуваних молекул при зменшенні кислотності середовища і збільшення протонуваних молекул по двох атомах азоту при зменшенні рН ускладнює утворення поверхневих комплексів при специфічній адсорбції молекул, що знижує їх інгібувальну дію.

Електрохімічний процес корозії сталі в кислому сульфатному середовищі супроводжується зміною його складу, що впливає на окисно-відновний потенціал (рис. 2). Зміщення E в негативний бік у досліді в 0,1 М розчині Н₂SO₄ без інгібітора (рис. 2,а) вказує на зниження концентрації окисника в розчині, що найбільш ефективно відбувається протягом першої години експерименту і свідчить про накопичення продуктів корозії на поверхні сталевого зразка. За наявності в розчині інгібіторів характер зміни окисно-відновного потенціалу дещо інший: спочатку спостерігається його збільшення (до 60 мВ, особливо для сполуки II), потім повільне зниження протягом 2–3 год. Збільшення E опосередковано вказує на адсорбцію інгібіторів на металевому зразку. Мінімальна зміна E, відбувається для найбільш ефективного інгібітора – сполуки IV. Аналогічний характер залежності E=f(t) в розчині 0,5 М Н₂SO₄ (рис. 2,б).

Дослідження динаміки поляризаційного опору, який фактично зворотно пропорційний швидкості корозії [6], показало, що для всіх інгібованих сульфатних середовищ він значно вищий порівняно з неінгібованими (рис. 3,а-в). Одержані результати узгоджуються з гравіметричними даними табл. 3, зокрема, R_p в інгібованих 0,1 М розчинах вище, ніж в 0,01 М та 0,5 М. Найбільша ефективність інгібування сполуки IV в 0,1 М розчині пояснюється найвищим поляризаційним опором (рис. 3,б), який через 3 год суттєво зростає на 3000 Ом і стабілізується. Це вказує на реалізацію механізму утворення стабі-

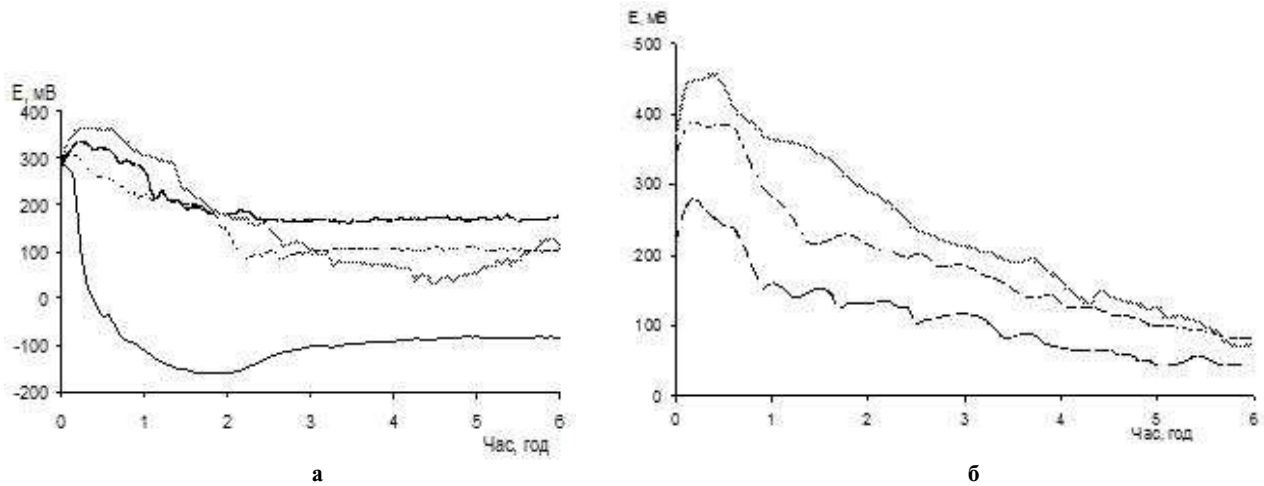


Рис. 2. Залежність окисно-відновного потенціалу корозивного середовища від часу витримки сталевих зразків: а – 0,1 М H_2SO_4 ; б – 0,5 М H_2SO_4 (— без інгібітора; - - сполука I; —■— сполука II; сполука III; - -△— сполука IV)

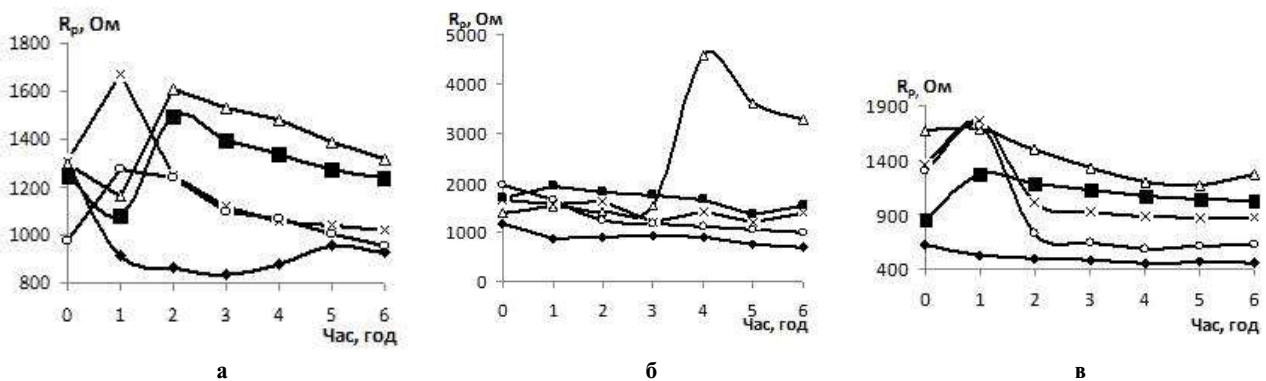


Рис. 3. Залежність поляризаційного опору від часу в розчинах H_2SO_4 : а – 0,01 М; б – 0,1 М; в – 0,5 М (—◆— без інгібітора; —○— сполука I; —×— сполука II; —■— сполука III; —△— сполука IV)

лізованого комплексу з перенесенням заряду від адсорбату на метал [7]. Враховуючи результати досліджень [8,9] та особливості будови досліджених вторинних амінів, можна стверджувати про утворення на поверхні сталі міцного захисного бар'єру з фазових шарів малорозчинних металоорганічних комплексних сполук. Звертає увагу, що характер зміни поляризаційного опору в часі для досліджених інгібованих сульфатних середовищ суттєво відрізняється, що зумовлено особливостями адсорбції інгібіторів на поверхні сталюого електроду.

Суттєві зміни поляризаційного опору у перші 2 години досліджень зумовлені протіканням перехідних процесів формування захисних шарів (інгібованих та неінгібованих), інтенсивним утворенням газових бульбашок на поверхні зразків та їх відривом. Це впливає на склад корозивного середовища, що добре корелює з наявністю характерних максимумів окисно-відновного потенціалу на початковій стадії експери-

менту (рис. 2).

Переважно непротонована форма молекул (сполуки III та IV в 0,01 М розчині) або форма переважно протонувана за N^1 та N^4 (сполуки I та II в 0,5 М розчині) ускладнює їх взаємодію з поверхнею електрода, що підтверджується хвилеподібним характером зміни поляризаційного опору в часі, і забезпечує меншу ефективність інгібування. В 0,1 М розчині молекули протонувана переважно за N^1 , захисний шар формується без ускладнень за першу годину, при цьому утворення стабілізованого комплексу з перенесенням заряду (сполука IV) забезпечує максимальну захисну дію – 96,09%.

Висновки

Протикорозійна дія вторинних амінів з триазолоазепінметильним та арильним замісниками залежить від природи радикала в *para*-положенні бензольного ядра, що впливає на ступінь протонування молекули в кислих середовищах в межах рН від 0 до 3. Найбільшу ефективність

інгібування зазначені похідні виявляють у розчинах, де молекули переважно протоновані за атомом азоту триазольного циклу, зокрема в 0,1 М розчині сульфатної кислоти при концентрації 1 ммоль/л ефективність інгібування становить 88,58–96,09%. Високі протикорозійні властивості зумовлені здатністю вторинних амінів взаємодіяти з поверхнею конструкційної сталі електростатично та утворювати комплекси з перенесенням заряду. Утворення стабілізованого комплексу при специфічній адсорбції, що підтверджується різким зростанням поляризаційного опору, забезпечує максимальну захисну дію сполуки з *para*-йодфенільним замісником в 0,1 М H₂SO₄.

Вплив рН середовища на ступінь протонування молекул та ефективність інгібування слід враховувати при використанні інгібіторів аналогічної будови.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Погребова І.С.* Інгібітори корозії металів. К.: Хай-Тек Прес, 2012. - 296 с.
2. *Курмакова І.Н., Приходько С.В.* Ингибирование кислотной коррозии малоуглеродистой стали производными триазолоазепина // Вісник нац. техн. ун-ту «ХПІ». Темат. випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2008. – № 32. – С.88-92.
3. *The inhibitory effect of imidazo[1,2-a]azepinium bromides on corrosion of carbon steel in hydrochloric acid medium / Kurmakova I.M., Bondar O.S., Vorobyova V.I., Chygyunets O.E.* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – No. 1. – P.31-36.
4. *Синтез, протикоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина / Демченко А.М., Назаренко К.Г., Макей А.П., Приходько С.В., Курмакова І.Н., Третяк А.П.* // *Журн. прикл. химии* – 2004. – Т.77. – № 5. – С.794-797.
5. *Вдовенко І.Д., Перехрест Н.А., Лисогор А.И.* Исследование ассоциации алкиламмониевых солей в кислых растворах // *Электродные процессы при электроосаждении и растворении металлов*. 1978. С.124-129.
6. *Герасименко Ю., Борискин А.* Измерение скорости коррозии в системах с большой поляризационной емкостью // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. –2002. – Т.1. – С.351-354.
7. *Погребова І.С.* Модель адсорбції органічних сполук на металах, що основана на концепції утворення комплексів з переносом заряду та її використання при підборі інгібіторів корозії // *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії*. – монографія. Під редакцією В.З. Барсуков, Ю.В. Борисенко, В.Г. Хоменко, О.В. Лінючева. – К: КНУТД, 2018. – С.193-214.
8. *Характер адсорбції на сталі інгібіторів на основі растительного сырья / Сизая О.И., Савченко О.Н., Корольов А.А., Ушаков В.Г.* // *Защита металлов*. – 2008. – Т.44. – № 3. – С.267-271.
9. *Комплексоутворюючі інгібітори корозії металів у кислих середовищах / Ткаленко Д.А., Вишневська Ю.П., Цибульська Л.С., Позняк С.К., Бик М.В.* // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». 2010. № 7. – С.475-480.

Надійшла до редакції 02.11.2019

EFFECT OF PROTONATION ON ANTICORROSION PROPERTIES OF POLYHETEROATOMIC INHIBITORS OF ACID CORROSION OF STEEL

O.O. Korolev^a, O.S. Bondar^b, I.M. Kurmakova^{b,}, O.I. Syza^b*

^a State Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification, Chernihiv, Ukraine

^b T.H. Shevchenko National University «Chernihiv Colehium», Chernihiv, Ukraine

* e-mail: i.kurmakova@gmail.com

The influence of the degree of protonation of the molecule on inhibitory action on acid corrosion of a structural steel by secondary amines with triazoloazepinmethyl and aryl radicals was considered in this work. The anticorrosive inhibitors were prepared via interaction between 7-methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepine and hydrazides of substituted N-arylaminoacetic acids. The results of quantum-chemical calculations showed that the form of the existence of molecules in a solution for the investigated secondary amines with different radicals (-H, -F, -Cl, -I) in benzene ring depends on pH of a medium. The most pronounced influence is observed within the pH range of 0 to 3. High inhibition efficiency (more than 85% at a concentration of 1 mmol/L) of these compounds in the sulfate acid environment is provided by the predominance of molecules that are protonated by a nitrogen atom of triazole cycle. This effect is observed for all investigated derivatives in 0.1 M sulfuric acid solution (pH 0.7) and for the compounds with para-chlorophenyl and para-iodophenyl substituents in 0.5 M sulfuric acid solution (pH 0). Based on the results of polarization measurements, it was concluded that the highest inhibition efficiency (96.09% in 0.1 M H₂SO₄) of the compound with para-iodophenyl radical is explained by its specific adsorption with the formation of a stabilized complex with charge transfer from the adsorbate to metal. This causes the formation of a strong protective inhibitor layer on the steel surface. The protective effect is reduced when the quantity of molecules protonated by two nitrogen atoms in solutions increases, which occurs with increasing either the acidity of the medium or the unprotonated forms with increasing pH, which is explained by hindering the adsorption of the secondary amines under study.

Keywords: secondary amines; polyheteroatomic inhibitors; protonation; acid corrosion; construction steel.

REFERENCES

1. Pogrebova I.S., *Ingibitory korozii metaliv* [Corrosion inhibitors of metals]. Khai-Tek Pres Publishers, Kyiv, 2012. 296 p. (in Ukrainian).
2. Kurmakova I.N., Prihod'ko S.V. Ingibirovanie kislотноi korrozii malouglerodistoi stali proizvodnymi triazoloazepina [Inhibition of acid corrosion of mild steel by triazoloazepine derivatives]. *Visnyk Natsional'nogo Tekhnichnogo Universitetu «Kharkivs'kyi Politekhnichnyi Instytut»*, 2008, no. 32, pp. 88-92. (in Russian).
3. Kurmakova I.M., Bondar O.S., Vorobyova V.I., Chygyrynets O.E. The inhibitory effect of imidazo [1,2-a] azepinium bromides on corrosion of carbon steel in hydrochloric acid medium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 31-36.
4. Demchenko A.M., Nazarenko K.G., Makei A.P., Prihod'ko S.V., Kurmakova I.N., Tretyak A.P. Synthesis and anticorrosion and biocidal activity of triazoloazepine derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, pp. 790-793.
5. Vdovenko I.D., Perehrest N.A., Lisogor A.I. Issledovanie asociatsii alkilammonievyyh solej v kisluyh rastvorah [The study of the association of alkyl ammonium salts in acidic solutions]. In: *Elektrodnye Protssy pri Elektroosazhdenii i Rastvorenii Metallov*, 1978, pp. 124-129. (in Russian).
6. Gerasimenko Yu., Boriskin A. Izmerenie skorosti korrozii v sistemakh s bol'shoi polarizatsionnoi emkost'yu [Measurement of corrosion rate in systems with a high polarization capacitance]. *Fiziko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2002, vol. 1, no. 3, pp. 351-354. (in Russian).
7. Pohrebova I.S. Model adsorbtsii organichnykh spolkov na metalakh, shcho osnovana na kontseptsii utvorenniya kompleksiv z perenosom zaryadu ta yii vykorystannya pry pidbori ingibitoriv korozii [Adsorption model of organic compounds on metals based on the conception on complex formation with a charge transfer and its application to select corrosion inhibitors]. In: Barsukov V.Z., Borysenko Yu.V., Khomenko V.H., Liniucheva O.V. (eds.) *Perspektyvni materialy ta protsesy v prykladnii elektrokhemii*. KNUTD Publishers, Kyiv, 2018, pp. 193-214. (in Ukrainian).
8. Sizaya O.I., Savchenko O.N., Korolev A.A., Ushakov V.G. Adsorption of inhibitors based on vegetable raw materials at steel. *Protection of Metals*, 2008, vol. 44, pp. 248-252.
9. Tkalenko D.A., Vyshnevs'ka Yu.P., Tsybul's'ka L.S., Poznyak S.K., Byk M.V. Kompleksoutvoryuyuchi ingibitory korozii metaliv u kyslykh seredovyschchakh [Corrosion inhibitors of metals forming complexes in acidic medium]. *Fiziko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2010, no. 7, pp. 475-480. (in Ukrainian).