

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

Ингибирование коррозии стали некоторыми гомологами класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов в кислой среде

Д. В. Ляпун, А. А. Кружилин^{1✉}, Д. С. Шевцов, Ю. В. Асеева, Х. С. Шихалиев

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Использование соляной кислоты при обработке призабойной зоны пласта приводит к значительной коррозии металлов, а также водородному и хлоридному растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных труб. Для решения данной проблемы в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии. В настоящей статье приводятся результаты исследования антикоррозионной активности ряда производных класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в условиях солянокислой коррозии низкоуглеродистой стали.

В ходе работ был синтезирован ряд 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов, с применением ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ/МС подтверждена и доказана их структура. Методами поляризационных электрохимических и гравиметрических прямых коррозионных испытаний установлены закономерности антикоррозионного действия исследованных соединений. Для всех ингибиторов рассчитаны значения скоростей коррозии, коэффициентов торможения и степеней защиты. С применением квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности в программе Gaussian обоснован вероятный механизм ингибирующего действия изученных соединений.

Показано, что наибольшее влияние на ингибирующую активность исследованных соединений оказывает структура алкильных заместителей. Предложен механизм адсорбции ингибитора, который объясняет рост защитных свойств с увеличением длины алкильного заместителя. Высокая гидрофобность алифатического фрагмента, не участвующего в процессе хемосорбции, дополнительно препятствует контакту раствора кислоты с поверхностью металла, в то время как гетероциклическая часть молекулы обеспечивает сорбцию ингибитора на поверхности металла.

Установлено, что производные гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола пригодны в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали СТ-3. Минимальная длина углеводородного радикала, при которой наблюдается существенная ингибирующая активность, составляет 7 атомов углерода. Степени защиты 65-85% достигаются при внесении в солянокислый раствор добавок 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в концентрации не менее 2 г/л.

Ключевые слова: коррозия металла, сталь, ингибиторы коррозии, гетероциклические соединения, аминотриазолы, физико-химические методы исследования, буровое оборудование

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-80017.

Благодарности: Аналитические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА».

Для цитирования: Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Асеева Ю. В., Шихалиев Х. С. Ингибирование коррозии стали некоторыми гомологами класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов в кислой среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 59–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

For citation: Lyapun D. V., Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Aseeva Yu. V., Shikhaliev Kh. S. Corrosion inhibition of carbon steel by selected homologues of the class 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles in acidic media. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 59–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

✉ Кружилин Алексей Александрович, e-mail: kruzhillin.alexey@gmail.com

© Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Асеева Ю. В., Шихалиев Х. С., 2022



1. Введение

На сегодняшний день интенсификация добычи на нефтяных месторождениях является одним из приоритетных направлений развития нефтедобывающей промышленности. При этом большая доля карбонатных коллекторов в объёме запасов нефти и газа, относительно низкая выработка и низкий коэффициент извлечения нефти в подобных месторождениях делают эту группу коллекторов особенно перспективной с точки зрения применения новых технологий интенсификации добычи. Существует большое количество методов воздействия на призабойную зону скважин в карбонатных коллекторах. Наибольшее распространение на промыслах получили солянокислотные технологии и их модификации, они играют огромную роль в интенсификации добычи нефти. Объёмы их использования настолько велики, что по суммарному эффекту дополнительно добытой нефти из залежи их приравнивают к методам повышения нефтеотдачи пластов.

Использование соляной кислоты при обработке призабойной зоны пласта приводит к значительной коррозии металлов, а также водородному и хлоридному растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных труб. В результате коррозии трубопроводы быстро становятся непригодными, и это сильно влияет на экономический эффект применения кислотных обработок. Для решения данной проблемы, в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии.

В качестве подобных добавок используются разнообразные соединения: как органические, так и неорганические. Однако множество известных на сегодняшний день ингибиторов коррозии являются бионеразлагаемыми, что способствуют существенному загрязнению сточных вод и почв, в связи с чем в последние годы интенсифицировались исследования по поиску и синтезу соединений природного происхождения, перспективных в качестве антикоррозионных агентов и являющихся экологически чистыми и безвредными [1–2].

В настоящий момент изучен широкий спектр гетероциклических соединений, проявляющих антикоррозионное действие в отношении стали. К ним относятся, например, аминопиразолы [3], аминопиридины [4], пиримидины [5–6], тиазолы [7], бензимидазолы [8–9] и т.д., однако несомненным и неоспоримым лидерами в данном сегменте являются разнообразные производные

триазолов. В частности подробно изучено действие бензотриазола (БТА) в отношении черных и цветных металлов [10–12]. Данное вещество является довольно универсальным ингибитором для различных сред. Однако БТА не лишен недостатков: показатели его степени защиты и коэффициентов торможения кислотной коррозии стали весьма невысоки. Также известно, что он умеренно гепатотоксичен, является мутагеном, полужетельная доза составляет ~560 мг/кг [13].

Жирные кислоты, в большинстве своем являющиеся экологически чистыми, биоразлагаемыми и принимающими участие в метаболизме многих организмов соединениями, могут использоваться для получения разнообразных органических соединений, в том числе ингибиторов коррозии, как черных, так и цветных металлов. Например, гидразиды и тиосемикарбазиды жирных кислот [14] и основания Шиффа жирных кислот соевого масла [15] ингибируют коррозию стали. Известны гетероциклические ингибиторы коррозии стали на основе карбоновых кислот, такие как имидазолы [16] и 3-алкил-5-меркапто-1,2,4-триазолы [17]. При этом известно, что простейший представитель класса аминотриазола – амитрол, мало токсичен ($LD_{50}=1100$ мг/кг) [18].

В этой связи синтез гетероциклических ингибиторов класса 5-амино-3-алкил-1,2,4-триазолов на основе карбоновых кислот с целью исследования их антикоррозионных свойств в условиях кислотной коррозии стали является важной и актуальной задачей. Целью данного исследования стало изучение антикоррозионной активности производных класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в условиях солянокислотной коррозии низкоуглеродистой стали.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез исходных соединений

Общая методика синтеза 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов.

К смеси 100 мл толуола с карбонатом амингуанидина (0.2 моля) порциями при перемешивании добавляли 0.21 моль соответствующей карбоновой кислоты. Смесь осторожно подогрели до 50–70 °С и после прекращения выделения углекислого газа кипятили с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником. После прекращения отделения воды в ловушке реакционную массу охлаждали и декантировали растворитель. Остаток растирали и промывали на фильтре толуолом, сушили и перекристаллизовывали из кипящей смеси изопропиловый

спирт – петролейный эфир. Выпавший после охлаждения осадок фильтровали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

3-метил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (b). Выход 65–70 %, т. пл. 148–150 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 2.02 (с, 3H, CH₃); 5.73 (с, 2H, NH₂); 11.50 (с, H, NH). Найдено, m/z: 99.0672 [M+H]⁺. C₃H₆N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 99.0665.

3-этил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (c). Выход 57–63 %, т. пл. 139–141 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 1.02 (т, 3H, J=7.5, CH₃); 2.40 (кв, J=7.5, 2H, CH₂); 5.70 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 113.0816 [M+H]⁺. C₄H₈N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 113.0822.

3-бутил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (d). Выход 55–57 %, т. пл. 124–126 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.87 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.29–1.37 (м, 2H, CH₂); 1.44–1.51 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.61 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 141.1127 [M+H]⁺. C₆H₁₂N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 141.1135.

3-пентил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (e). Выход 55–64 %, т. пл. 124–127 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.86 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.29–1.38 (м, 4H, 2CH₂); 1.52–1.59 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.56 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 155.1299 [M+H]⁺. C₇H₁₄N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 155.1292.

3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (f). Выход 60–64 %, т. пл. 120–124 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.85 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.25–1.36 (м, 8H, 4CH₂); 1.52–1.59 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.55 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 183.1301 [M+H]⁺. C₉H₁₈N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 183.1605.

2.2. Методы доказательства структуры соединений

Контроль за индивидуальностью реагентов и полученных веществ, а также за ходом протекания реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (далее ТСХ) на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовался хлороформ; проявление хроматограмм осуществлялось в УФ-свете и парах йода. Спектры ЯМР ¹H были сняты на приборе Bruker AC-300 (рабочая частота 300 МГц) в импульсном Фурье-режиме в DMSO-d₆, положение сигналов исследуемых веществ определялось по δ-шкале. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя. Масс-спектры записывали на спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца в источник ионов при 100–150 °С и ускоряющем напряже-

нии 70 эВ. Температуру плавления определяли на приборе ПТП-М.

2.3. Электрохимические исследования

Поляризационные кривые получали на электроде из стали марки СТ-3 (площадью 1.0 см²) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000 и обезжиривали этиловым спиртом. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (потенциал +202 мВ относительно ст.в.э.). Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

Исследуемые вещества вводили в кислоту до получения необходимой концентрации. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. После установления значения потенциала коррозии (E_{корр}) получали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с в анодном и катодном направлениях. Поляризационные кривые регистрировали до достижения плотности тока 0.1 А·см⁻².

2.4. Расчет скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления

Скорость коррозии в токовых единицах определяли методом поляризационного сопротивления в соответствии с расчетной процедурой Ф. Мансфельда [19].

Исследования проводили с помощью трех-электродной ячейки с неразделенным катодным и анодным пространствами без перемешивания в условиях естественной аэрации, электрод сравнения – хлоридсеребряный (потенциал +202 мВ относительно ст.в.э.), вспомогательный электрод – платиновая сетка. Электрод сравнения отделяли от ячейки электролитическим мостом, изготовленным на основе агар-агара и NaNO₃.

Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге P2000, обезжиривали этиловым спиртом (96 %) и промывали дистиллированной водой. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. По достижении стационарного состояния производили поляризацию электрода в интервале ±30 мВ от

значения $E_{\text{кор}}$ в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования 0.2 мВ/с.

Поляризационное сопротивление R_p определяли как наклон поляризационной кривой в точке $E_{\text{кор}}$ в координатах $\Delta E - i$, где ΔE – разница текущего потенциала электрода и потенциала коррозии ($E - E_{\text{кор}}$). Далее перестраивали зависимость в координатах $2.3 \cdot R_p \cdot i - \Delta E$. Коэффициенты b_a и b_c (тафельские наклоны катодного и анодного участков поляризационной кривой) определяли с помощью программы TableCurve 2D как параметры аппроксимации уравнения:

$$2.3 \cdot R_p \cdot I = \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{кор}}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{\text{кор}}}{b_{2c}}\right) \right] \quad (1)$$

Ток коррозии рассчитывался с учетом полученных коэффициентов по уравнению:

$$I_{\text{кор}} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Для возможности сравнения данных, получаемых в различных исследованиях, далее будут представлены значения плотности тока коррозии ($i_{\text{кор}}$), рассчитываемые по выражению:

$$i_{\text{кор}} = \frac{I_{\text{кор}}}{S}, \quad (3)$$

где S – геометрическая площадь электрода. Для удобства дальнейшего сравнения полученных данных рассчитывали отношение плотности тока коррозии каждого исследованного образца к плотности тока фонового эксперимента ($i_{\text{кор}}^0 \approx 6.8 \text{ мА/см}^2$):

$$i_{\text{кор(относит)}} = \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор}}^0} \times 100 \% \quad (4)$$

Измерения для каждой концентрации вещества производили не менее 5 раз до получения воспроизводимых данных с их последующей статистической обработкой результатов измерения.

2.5. Гравиметрические прямые коррозионные испытания

Коррозионные испытания проводили на стальных пластинах (20×40 мм, толщина 1.2 мм). Каждый образец предварительно полировали мелкозернистой шлифовальной бумагой К 1000, после чего промывали дистиллированной водой, этанолом и сушили фильтро-

вальной бумагой. Эксперименты проводили в 24%-ном растворе HCl (в течение 7 суток) при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов параллельно (для каждой концентрации ингибитора). После испытаний пластины промывали дистиллированной водой и обрабатывали составами в соответствии с ГОСТ 9.907-83.

Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{инг}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (5)$$

где $\Delta m = m_0 - m$ (m_0 – масса образца до начала эксперимента, m – масса образца после испытанного, г), S – суммарная площадь поверхности пластины, м^2 .

Для каждого раствора определяли скорость коррозии k_0 без добавки ингибитора ($k_{0(\text{сред})} \approx 16.9 \pm 0.5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ – среднее значение скорости коррозии без добавки ингибитора, полученное в ходе проведенных исследований). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазола оценивали по величине коэффициента торможения:

$$\gamma = \frac{k_0}{k_{\text{инг}}} \quad (6)$$

и степени защиты:

$$Z = \left[\frac{(k_0 - k_{\text{инг}})}{k_0} \right] \times 100 \% \quad (7)$$

где k_0 и $k_{\text{инг}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с ингибитором соответственно.

2.6. Квантово-химические расчеты

Все молекулы синтезированных веществ полностью оптимизированы с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP с использованием базиса 6-31G (d, p) в программе Gaussian [20]. Оптимизированная геометрия показывает неотрицательные частоты, в результате чего молекулы располагаются с минимальной энергией на поверхности потенциальной энергии. Определение энергий молекулярных орбиталей HOMO и LUMO, их разницы HLG (HOMO-LUMO-gap), а также потенциала ионизации (IP), сродства к электрону (EA), электроотрицательности (χ), абсолютной жесткости (η) и мягкости (σ) для всех молекул проводилось на одном уровне теории.

Из теории функционала плотности абсолютная жесткость (η) определяется как [21]

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}, \quad (8)$$

где μ – химический потенциал, N – число электронов, а E – энергия. Р. Г. Пирсон предложил рабочее определение абсолютной жесткости как

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}, \quad (9)$$

где IP и EA – потенциал ионизации и сродство к электрону. Также из теоремы Купмана орбитального базиса IP и EA определяются как

$$IP = -E_{\text{НОМО}}; \quad EA = -E_{\text{ЛУМО}}. \quad (10)$$

$E_{\text{НОМО}}$ и $E_{\text{ЛУМО}}$ – это энергии самой высокой занятой и самой низкой незанятой молекулярных орбиталей.

Электроотрицательность (χ) также определяется в терминах энергий НОМО и ЛУМО как

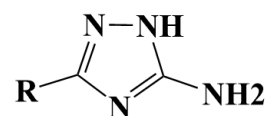
$$\chi = \frac{IP + EA}{2}. \quad (11)$$

Из приведенных выше формул (9, 11) жесткость является мерой устойчивости к изменению электронного облака химической системы и является важным параметром в области химии реакций. Абсолютная мягкость (σ) обратно пропорциональна жесткости. Принято считать [21], что в гомологических рядах органических соединений наиболее реакционноспособные вещества имеют более высокое значение мягкости в сравнении с их гомологами. Данное представление позволяет теоретически оценивать и сравнивать степень связывания с металлом ингибиторов одного класса органических соединений между собой и, как следствие, судить об их вероятной ингибирующей способности.

3. Результаты и обсуждение

Наряду с синтезированными в ходе работ ингибиторами (рис. 1) в антикоррозионных испытаниях в том числе был исследован Амитрол – коммерчески доступный 3Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазол **a**. Были исследованы растворы с концентрацией ингибиторов 1 г/л и 2 г/л.

В результате потенциодинамических исследований найдено, что добавка в кислотный раствор 3-Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазола **a** вплоть до 2 г/л включительно мало изменяет форму и положение анодных и катодных участков поляри-



R: H (**a**), CH₃ (**b**), C₂H₅ (**c**), C₄H₉ (**d**), C₅H₁₁ (**e**), C₇H₁₅ (**f**)

Рис. 1. Структура исследованных производных 1,2,4-триазола

зационных кривых (рис. 2). Однако для катодных участков имеет место незначительное снижение плотности тока при всех исследованных концентрациях ингибитора ($C_{\text{инг}}$). Аналогичное влияние на характер поляризационных кривых оказывает добавка 3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола до 2 г/л включительно. Таким образом, для 3-метил- и 3Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов можно предполагать незначительный ингибирующий эффект, обусловленный торможением катодной полуреакции восстановления окислителя.

Добавка в кислотный раствор 3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола до 2 г/л включительно мало изменяет форму и положение анодных и катодных участков поляризационных кривых относительно контрольного измерения без 3-амино-1Н-1,2,4-триазола. Характер поляризационных кривых для 3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола и 3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола аналогичен результатам для 3-этил- производных. Таким образом, наличие ингибирующего действия по данным потенциодинамических измерений для соединений **b-e** маловероятно.

При добавлении 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в концентрации 1 г/л поляризационные кривые мало различимы от контрольных, наблюдается лишь незначительное снижение плотностей тока на всех участках кривой. При повышении концентрации до 2 г/л наблюдается значительное, до 1 порядка величины, снижение плотности анодного и катодного тока при заданном значении электродного потенциала. При этом потенциал свободной коррозии мало отличим относительно контрольного значения. Такой ход поляризационной кривой является свидетельством наличия заметного ингибирующего действия у 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола по отношению к стали в концентрированной соляной кислоте.

Результаты прямых коррозионных испытаний в целом коррелируют с электрохимически-

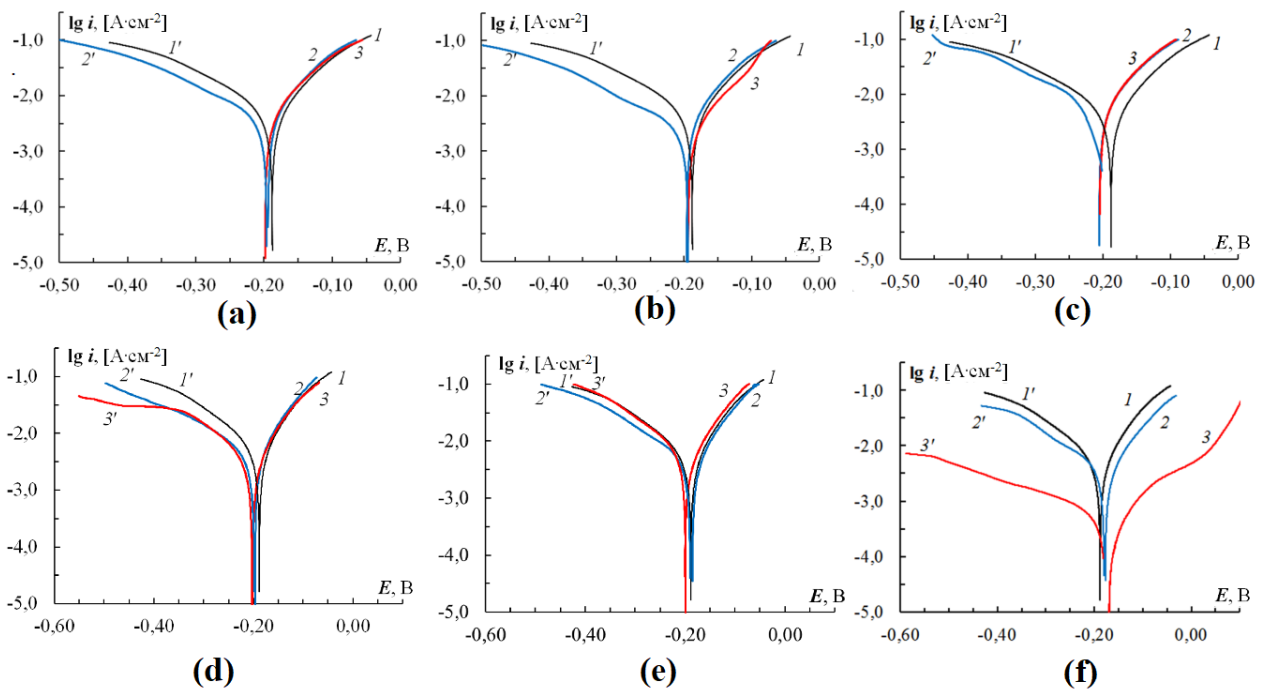


Рис. 2. Анодные (1–3) и катодные (1’–3’) поляризационные кривые стали Ст3 в HCl (24 %) при $C_{инг}$ (г/л): 1, 1’ – 0.0; 2, 2’ – 1.0; 3, 3’ – 2.0, полученные при добавлении 3-Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (а), 3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (б), 3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (с), 3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (д), 3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (е), 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (ф)

ми исследованиями. Степени защиты Z для соединений а-е не превышают 10–15 %, что в рамках прямых испытаний можно считать свидетельством отсутствия ингибирующего действия. Внесение в раствор соляной кислоты 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола ф значительно снижает коррозию исследованных стальных пластин (степень защиты Z ~ 65 % при concentra-

ции ингибитора 2 г/л). Расчеты, проведенные по методу поляризационного сопротивления, также подтверждают данную тенденцию (Таблица 1). При концентрации ингибитора 2 г/л средняя степень защиты для гептилпроизводного ф составляла ~90 %. Для всех остальных соединений рассчитанные в результате электрохимических исследований значения степеней защи-

Таблица 1. Результаты расчетов скорости коррозии и степени защиты методами поляризационного сопротивления и прямых коррозионных испытаний

№	Ингибитор	$C_{инг}$, г/л	$k_{инг}$, г/м ² ·сут	γ	Z, %	$I_{кор(абс)}$, МА/см ²	$i_{кор}$ (относит)
а	5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	14.19	1.19	16.04	6.2±0.9	8.8 %
		2.00	14.19	1.19	16.04	6.8±0.9	0.0 %
б	3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	15.41	1.10	8.82	6.8±0.7	0.0 %
		2.00	15.20	1.11	10.06	6.6±0.6	2.9 %
с	3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	13.93	1.21	17.57	7.6±1.2	-11.7 %
		2.00	13.87	1.22	17.93	9.8±0.8	-44.1 %
д	3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	12.37	1.37	26.80	7.7±0.9	-13.2 %
		2.00	12.28	1.38	27.34	6.3±1.3	7.3 %
е	3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	14.55	1.16	13.91	8.5±0.1	-24.9 %
		2.00	13.24	1.28	21.66	8.6±0.8	-26.5 %
ф	3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	9.86	1.71	41.66	7.1±0.7	-4.4 %
		2.00	5.74	2.94	66.04	0.8±0.5	89.0 %

ты указывают на отсутствие у данных веществ ингибирующего действия либо на интенсификацию протекания электродных процессов в их присутствии (при $i_{кор(относит)} < 0$)

Анализируя результаты квантово-химических расчетов для молекул исследованных ингибиторов коррозии (табл. 2), можно увидеть, что при росте длины алифатического фрагмента существенного изменения орбитальных характеристик нет. Основная электронная плотность распределена по молекулярным орбиталам гетероциклического фрагмента и экзоциклической аминогруппы ингибиторов. Это показывает, что с высокой вероятностью главным центром молекул триазолов, участвующим в адсорбции и связывании с поверхностью металла, является именно гетероциклическая матрица, а также аминогруппа (рис. 3). Таким образом, соотнеся результаты коррозионных испытаний и квантово-химических расчетов, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на ингибирующую активность исследованных соединений оказывает именно структура алкильного заместителя, а не электронная структура молекулы в

целом, ведь распределение электронных плотностей в молекулах ингибиторов практически не меняется с изменением структуры бокового алифатического заместителя.

Как видно из результатов испытаний, эффективная защита стали от кислотной коррозии в соляной кислоте возможна при увеличении длины алифатического заместителя в гомологическом ряду 3-алкил-5-амино-1H-триазолов до 7 углеродных атомов.

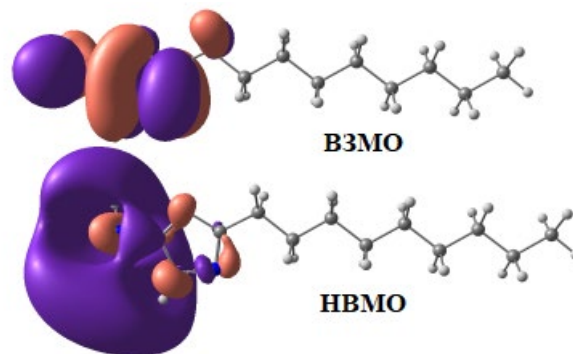

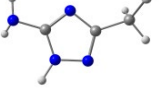
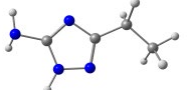
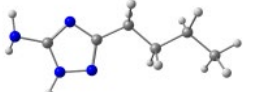
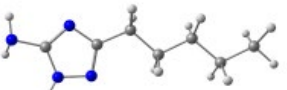
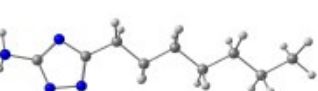


Рис. 3. Визуализация ВЗМО и НВМО молекулы 3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазол

Таблица 2. Оптимизированные структуры, рассчитанные энергии НОМО, LUMO, зазор НОМО-LUMO (HLG), потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA), электроотрицательность (χ), абсолютная жесткость (η) и мягкость (σ) в эВ при B3LYP / 6-311 + G (d, p) уровень теории

№	Структура	ВЗМО	НВМО	HLG	IP	EA	χ	η	σ
a		-6.62	-0.54	6.08	6.62	0.54	3.58	3.04	0.33
b		-6.43	-0.50	5.93	6.43	0.50	3.46	2.96	0.34
c		-6.42	-0.49	5.93	6.42	0.49	3.46	2.96	0.34
e		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.96	0.34
e		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.96	0.34
f		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.95	0.34

Такую особенность пассивации стали можно объяснить повышением лиофильности молекулы ингибитора. Вероятно, введение в цикл гидрофобных заместителей снижает взаимодействие органической молекулы с растворителем и повышает его адсорбционную способность.

В результате в рассматриваемых условиях наиболее вероятно происходит формирование защитных слоев триазола на поверхности металла (рис. 4). Вероятно, реализуется механизм самоорганизации, при котором молекула ингибитора ориентируется на поверхности металла по принципу «голова-хвост», когда гетероциклическая часть молекулы обеспечивает самоорганизацию и связывание ингибитора с поверхностью металла, а боковой гидрофобный алифатический заместитель молекулы препятствует контакту раствора кислоты с поверхностью металла. Данный механизм, в том числе хорошо объясняет рост защитных свойств ингибиторов с увеличением длины, а как следствие и гидрофобности, алкильного заместителя.

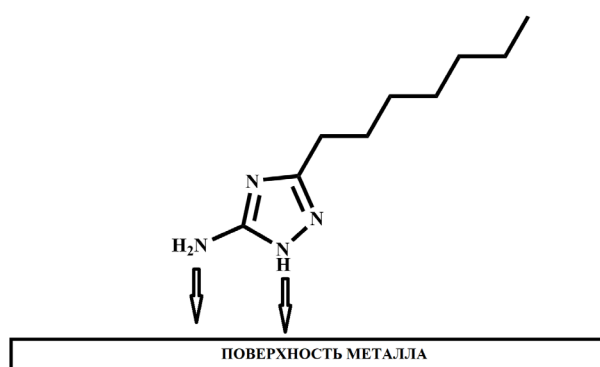


Рис. 4. Принципиальная схема формирования защитных слоев на примере 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола

Ранее в исследовании [22] механизм формирования подобных слоев также был подробно изучен в приложении к хлоридной коррозии меди. Было показано, что при защите меди 3-алкил-5-аминотриазолами ингибирующая активность наблюдается уже при внесении в систему 3-бутил-1Н-5-аминотриазола в концентрациях не менее 0.001 М.

Полученные в ходе настоящего исследования результаты не противоречат результатам ранних работ, а также литературным данным.

Таким образом, найдено, что для соединений гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола вероятно проявление ингибирующей активности в условии солянокислой коррозии стали.

Минимальная длина углеводородного фрагмента, при которой наблюдается существенный защитный эффект, составляет 7 атомов углерода.

4. Выводы

Исследование методами поляризационных и прямых коррозионных испытаний позволило установить, что производные гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола пригодны в качестве ингибиторов хлоридной кислотной коррозии стали СТ-3.

Минимальная длина углеводородного радикала, при которой наблюдаются существенные антикоррозионные свойства, составляет 7 атомов углерода. При этом минимальная концентрация ингибирования составляет 1 г/л. Однако высокие степени защиты 65–85 % достигаются при внесении в солянокислый раствор добавок 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в концентрации не менее 2 г/л.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Cano E., Pinilla P., Polo J. L., Bastidas J. M. Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution. *Materials and Corrosion*. 2003; 54(4): 222–228. <https://doi.org/10.1002/maco.200390050>
2. Moretti G., Guidi F., Grion G. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corrosion science*. 2004; 46(2): 387–403. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00150-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00150-1)
3. Gad Allah A. G., Moustafa H. Quantum mechanical calculations of amino pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for zinc, copper and α -brass in acid chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992; 22(7): 644–648. <https://doi.org/10.1007/BF01092613>
4. Mostafa S. I., Abd El-Maksoud S. A. Synthesis and characterization of some transition metal complexes of 2-amino-3-hydroxypyridine and its application in corrosion inhibition. *Monatshefte fuer Chemie/ Chemical Monthly*. 1998; 129(5): 455–466. <https://doi.org/10.1007/PL00000102>
5. Nandeesh L. S., Sheshadri B. S. Inhibitory effect of 2-mercapto pyrimidine on corrosion of copper sin-

gle crystal planes in 0.1 M H₂SO₄. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Chemical Sciences*. 1991;103(6): 763–775. Режим доступа: <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/jcsc/103/06/0763-0775>

6. Habib U., Badshah A., Flörke U., Qureshi R. A., Mirza B., Khan A. Synthesis of (2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimethoxybenzyl) pyrimidine) copper (II) complex at 20–25 °C and its structural characterization. *Journal of Chemical Crystallography*. 2009;39(8): 607–611. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9547-7>

7. Zor S. Sulfathiazole as potential corrosion inhibitor for copper in 0.1 M NaCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014;50(4): 530–537. <https://doi.org/10.1134/S2070205114040200>

8. Madkour L. H., Elshamy I. H. Experimental and computational studies on the inhibition performances of benzimidazole and its derivatives for the corrosion of copper in nitric acid. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2016;7(2): 195–221. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0070-8>

9. Zhang D-Q., Gao L-X., Zhou G-D. Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33(5): 361–366. <https://doi.org/10.1023/A:1024403314993>

10. Finšgar M. and Milosev I., Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review, *Corrosion Science*. 2010; 52: 2737–2749. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.002

11. Kuznetsov Yu. I., Agafonkina M. O., Shikhaliev Kh. S., Andreeva N. P., Potapov A. Yu., Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(2): 137–148. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148>

12. Khiati Z., Othman A. A., Sanchez-Moreno M., Bernard M.-C., Joiret S., Sutter E. M. M., Vivier V. Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corrosion Science*. 2011;53: 3092–3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>

13. Stupnišek-Lisac E., Gazivoda A., Madžarac M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. 2002;47: 4189–4194. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00436-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00436-X)

14. Quraishi M. A., Jamal D. Fatty acid triazoles: Novel corrosion inhibitors for oil well steel (N-80) and mild steel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2000;77: 1107–1111. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0174-6>

15. Graiver D., Dacomba R., Khawaji M., Jaros A., Berglund K., Narayan R. Steel-corrosion inhibitors derived from soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2012;89: 1895–1903. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2077-z>

16. Aiad I. A., Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O. Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2010;13: 247–254. <https://doi.org/10.1007/s11743-009-1168-9>

17. Quraishi M. A., Jamal D., Saeed M. T. Fatty acid derivatives as corrosion inhibitors for mild steel and oil-well tubular steel in 15% boiling hydrochloric acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2000;77: 265–268. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0043-3>

18. Gaines T. B., Kimbrough R. D., Linder R. E. The toxicity of amitrole in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1973;26(1): 118–129. [https://doi.org/10.1016/0041-008x\(73\)90092-6](https://doi.org/10.1016/0041-008x(73)90092-6)

19. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.04.012>

20. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H. Gaussian16 Revision B.01. *Gaussian Inc. Wallingford CT*. 2016. Режим доступа: <https://gaussian.com/g16main/>

21. Parr R. G., Pearson R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1983;105(26): 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>

22. Shevtsov D. S., Shikhaliev Kh. S., Stolpovskaya N. V., Kruzhilin A. A., Potapov A. Yu., Zartsyn I. D., Kozaderov O. A., Lyapun D. V., Prabhakar C., Tripathi A. 3-Alkyl-5-amino-1,2,4-triazoles synthesized from the fatty acids of sunflower oil processing waste as corrosion inhibitors for copper in chloride environments. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020;9(2): 726–744. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-21>

Информация об авторах

Ляпун Денис Викторович, инженер кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5187-124X>

dshef@yandex.ru

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>

kruzhilin.alexey@gmail.com

Шевцов Дмитрий Сергеевич, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>

shevtsov@chem.vsu.ru

Асеева Юлия Васильевна, аспирант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5342-7898>
tdyva3@gmail.com

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
chocd261@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.