

УДК 620.197.3

ББК 34.66

**АДСОРБЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ В
НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**
**ADSORPTION OF SUBSTITUTED 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES ON COPPER IN
NEUTRAL SOLUTIONS**

М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия,
г. Москва)

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences
(IPCE RAS) (Russia, Moscow)

Аннотация: изучена адсорбция и пассивирующие свойства замещенных триазолов на меди в водных средах

Ключевые слова: триазолы, пассивность, адсорбция, медь

Хотя медь является «полублагородным» металлом, но уже во влажной атмосфере она и ее сплавы могут относительно быстро тускнеть, а затем подвергаться различным типам коррозии. В связи с этим в средах, близких к нейтральным, использование органических ингибиторов коррозии является надёжным способом защиты от коррозии. К эффективным ингибиторам для меди относится 1,2,3-бензотриазол (БТА) [1], который используется для создания тонких пассивирующих пленок при предотвращении атмосферной коррозии [2 – 5].

В настоящее время проводятся исследования с целью поиска ещё более эффективного ингибитора коррозии меди и ее сплавов класса замещенных БТА, главным образом 5-алкил- и 5-хлор-БТА [5 – 10]. Несмотря на то, что защитная способность некоторых из этих соединений по отношению к меди оказывается выше, чем БТА, но их повышенная гидрофобность часто создаёт технологические и экологические затруднения в применении ингибиторов коррозии в водных средах. Для устранения этого недостатка и расширения ассортимента эффективных ингибиторов класса триазолов внимание исследователей привлекли 1Н-1,2,4-триазол, 3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и 5-меркапто-1,2,4-триазол, которые в отличие от БТА менее гидрофобны [11-13].

Однако закономерности влияния химической структуры триазолов на эффективность защиты ими меди остаётся не вполне ясной. Так, для 5-замещенных БТА (5-R-БТА) их пассивирующая способность по отношению к меди в буферном растворе pH 7.40 линейно возрастает с увеличением их гидрофобности в ряду R: H < CH₃ < Cl < C₅H₁₁ [9]. Заметим, что 5-C₅H₁₁-БТА, характеризуется log P = 3.19, что не только указывает на его низкую растворимость, но и согласно [14] свидетельствует о возрастании его экологической опасности. Между тем, 5-C₅H₁₁S-3-АТ, превосходящий 5-C₅H₁₁-БТА в адсорбционной способности на медном электроде в боратном буфере pH 7,4 при потенциале E = 0,0 В, заметно менее гидрофобен (log P = 2,17) [15].

В связи с этим в нашей работе исследована адсорбция на меди некоторых 5-замещённых 3-АТ, содержащих R, характеризующиеся разной гидрофобностью и индукционными константами, а также их пассивирующие свойства по отношению к этому металлу.

Все исследованные нами заместители в 5-R-3-АТ можно разделить по индукционной константе σ_I на две группы: доноры и акцепторы. Само незамещенное соединение характеризуется $\sigma_I = 0$. Величина свободной энергии адсорбции для 3-АТ, пересчитанная на полную изотерму Тёмкина ($-\Delta G_{a, \max}^0$) = 67,7 кДж/моль. Поляризационные кривые меди в боратных растворах, содержащих 10 ммоль/л хлорида и добавки 3-АТ, представлены на Рис.1. На них наблюдаются два пика анодной плотности тока. Один из них (при E = 0,15 В) соответствует окислению меди до Cu⁺, а другой пик (при более положительном потенциале) обычно приписывают дальнейшему окислению меди до Cu²⁺. Уже небольшие добавки 3-АТ уменьшают ($C_{ин} = 0,020$ мМ) и даже полностью подавляют ($\geq 0,025$ мМ) первый пик. Однако для подавления второго пика требуется более, чем на порядок высокая $C_{ин} \geq 0,35$ мМ. При

таких $C_{ин}$ становится заметным и небольшое торможение этим ингибитором катодной реакции.

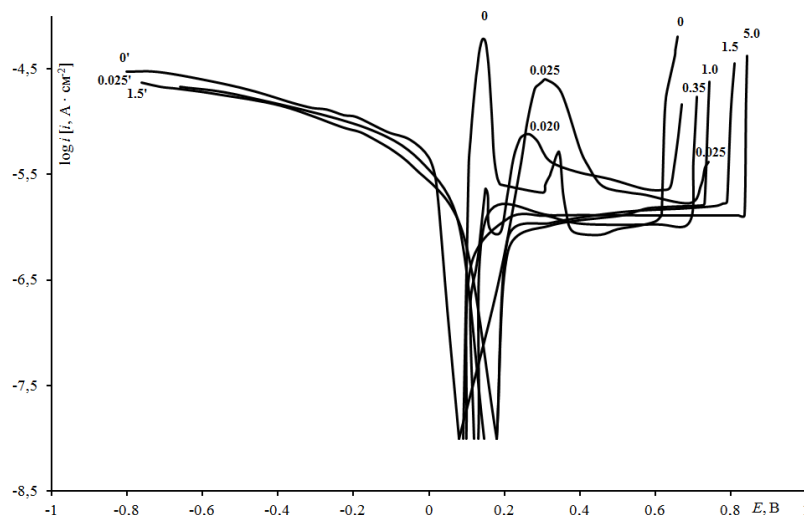


Рис. 1 Поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л хлорида натрия и 3-АТ (цифры у кривых – $C_{ин}$ в ммоль/л)

Вид поляризационных кривых с электронодонорными $R=C_6H_5NH$ и C_4H_7 изменяется уже при очень низких $C_{ин}$, несмотря на относительно небольшие $\sigma_1 = -0,02$ и $-0,05$, соответственно. Оба эти соединения отличаются от 3-АТ прежде всего возрастанием величины $\log P$, что указывает на повышение гидрофобности молекул, особенно для 5- C_6H_5NH -3АТ (Табл. 1).

Введение электроноакцепторных R в 3-АТ делает 5- R -3-АТ лучшим пассиватором меди. Так, 5- C_6H_5 -3АТ наиболее гидрофобный из исследованных ингибиторов с относительно малой величиной $\sigma_1 = 0,06$ подавляет первый пик при $C_{ин} = 0,004$ мМ, а второй - при 0,0081 мМ (Рис. 2) и (Табл. 1). Наличие сильного электроноакцепторного R к тому же повышающего гидрофобность молекулы, например в 5- CF_3 -3АТ ($\log P = 1,2$ $\sigma_1 = 0,43$) позволяет ингибитору подавить пик анодного растворения меди при $C_{ин} = 0,0035$ мМ, а - второй при 0,0051 мМ. Возможно, что гидрофильные молекулы ингибитора, например 5- $C_3H_7SO_2$ -3-АТ ($\log P = -0,54$), сохраняют высокие пассивирующие свойства по отношению к меди благодаря сильным электроноакцепторным свойствам их R ($\sigma_1 = 0,59$).

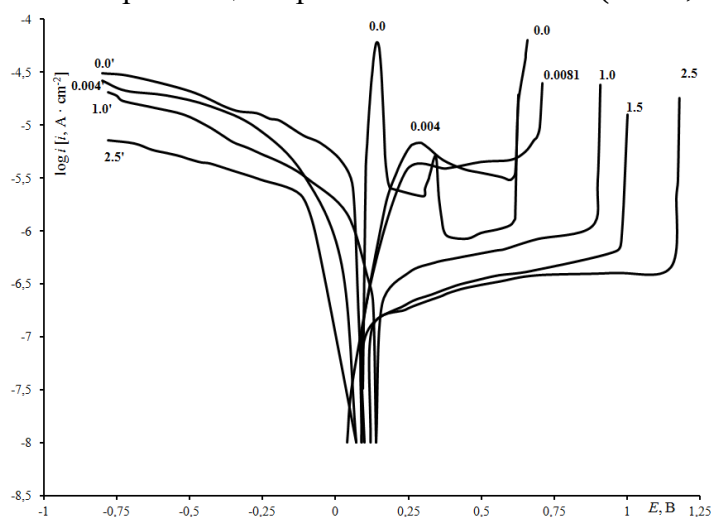


Рис. 2 Поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л хлорида натрия и 5- C_6H_5 -3-АТ (цифры у кривых – $C_{ин}$ в ммоль/л)

Для того, чтобы лучше понять роль химической структуры изученных соединений в их способности пассивировать медь необходимо оценить их адсорбцию на ее поверхности.

Изотермы адсорбции получали на окисленной меди при $E = 0,0$ В (Рис. 3а, б) в боратном буфере рН 7,40.

Триазолы с электронодонорными R ($\sigma_I < 0$) адсорбируются в области более высоких концентраций (Рис. 3б). Так, 5-С₆Н₅Н и 5-С₄Н₇-3-АТ адсорбируются при $C_{ин}$ на 3-4 порядка выше, чем 5-СF₃-3-АТ. Среди них наибольшей свободной энергией адсорбции обладает гидрофильный 5-С₄Н₇Н-3АТ, в котором R обладает наиболее сильными электронодонорными свойствами ($\sigma_I = -0,15$) (Табл. 1).

Адсорбция триазолов с электроноакцепторными R = CF₃, CH₃S, C₃H₇SO₂, C₆H₅ (Рис. 3а), которые обладают наибольшими величинами σ_I происходит в области очень низких концентраций ($\lg C \approx -15 \div -13$ моль/л) и описывается высокими величинами свободной энергии адсорбции ($-\Delta G^0_{a,max}$) 101, 99, 96 и 93 кДж/моль, соответственно.

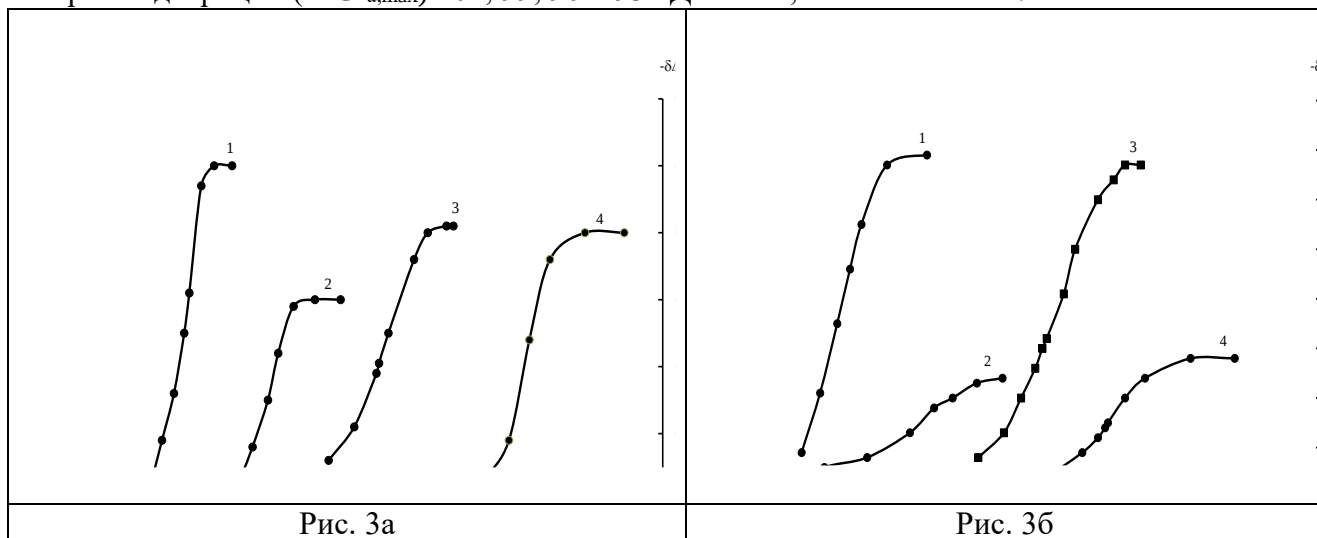


Рис. 3 Зависимости изменения эллипсометрического угла Δ от $\log C_{ин}$ для исследованных триазолов с электронодонорными заместителями: 1) 5-С₄Н₇Н-3-АТ; 2) 5-С₄Н₇-3-АТ; 3) 5-С₆Н₅-NH-3-АТ; 4) 3-АТ (Рис. 3а) и электроноакцепторными заместителями: 1) 5-СF₃-3-АТ; 2) 5-СН₃-S-3-АТ; 3) 5-С₃Н₇-SO₂-3-АТ; 4) 5-С₆Н₅-3-АТ (Рис. 3б) на окисленной поверхности меди при $E = 0.0$ В в боратном буфере рН 7,40.

Толщины адсорбированных монослоев исследованных соединений приведены в Табл. 1. Для самого 3-АТ, как показано ранее [12], $d = 0,36 \pm 0,1$ нм при длине молекулы $l = 0,60$ нм, что позволило предположить наклонное расположение адсорбированной молекулы. Из исследованных здесь замещенных 3-АТ наиболее вероятно вертикальная ориентация на поверхности меди молекул 5-СF₃-3-АТ: $l = 0,59$ нм, $d = 0,61$ нм и 5-СН₃-3-АТ: $l = 0,57$ нм, $d = 0,50$ нм (Табл. 1). Большинство же 5 R-3-АТ адсорбируются на окисленной меди наклонно к поверхности, что особенно заметно для 5-СН₃-S-3-АТ: $l = 0,81$ нм, $d = 0,21$ нм.

Табл. 1. Величины индукционных констант (σ_I) заместителей (5-R) в молекулах 3-амино-1,2,4-триазолов (5-R-3-АТ), минимальная концентрация этих соединений, пассивирующая медь в растворе боратного буфера рН 7,4 и добавкой 10 ммоль/л NaCl и величины свободной энергии адсорбции этих соединений ($-\Delta G^0_{a,max}$). Величины ($-\Delta G^0_{a,max}$) были рассчитаны из полной изотерме Тёмкина, полученных методом эллипсометрии в чистом боратном буфере рН 7,4. Толщины монослоя ингибиторов рассчитаны из эллипсометрических данных, а длины молекул по программе Hyper8.0.

Значения толщин соединений со * взяты из наших ранних работ: * - [12], ** - [16], *** - [15]

№ п/п	Ингибитор	σ_I для R	$\lg P$	$C_{мин},$ мкМ/л	$(-\Delta G^0_{a,max})$ кДж/моль	Длина молекулы, нм	Толщина пленки, нм
----------	-----------	---------------------	---------	---------------------	-------------------------------------	--------------------------	--------------------------

1	3-AT	0,00	-0.87	25,0	67,7	0.60	0.36*
5-R-3-AT с электронодонорными R							
2	5-C ₆ H ₅ -NH-3-AT	-0,02	0.58	20,0	82,0	0.98	0.36
3	5-C ₄ H ₇ -3-AT	-0,05	-0.06	13,0	85,0	0.70	0.27
4	5-CH ₃ -3-AT	-0,08	0.04	7,6	82,0**	0.57	0.50
5	5-C ₅ H ₁₁ -3-AT**	-0,08	1.13	4,0	85,0	1.24	0.46
6	5-C ₄ H ₇ N-3-AT	-0,15	-1.00	4,5	93,0	0.78	0.27
5-R-3-AT с электроноакцепторными R							
7	5-C ₆ H ₅ -3-AT***	0,06	1.20	8,1	93,0	0.91	0.46
8	5-CH ₃ S-3AT	0,15	0.04	6,7	99,0	0.81	0.21
9	5-CF ₃ -3-AT	0,43	0.82	3,5	101,0	0.59	0.61
10	5-C ₃ H ₇ SO ₂ -3-AT	0,59	-0.54	2,7	96,0	0.89	0.60

Список использованной литературы

1. I. Dugdale, J.B. Cotton An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole // Corros. Sci. 1963. V. 2. № 1. P. 69-75
2. Y.I. Kuznetsov, L.P. Kazansky. Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors // Russ. Chem. Reviews. 2008. V. 77. P. 219-232
3. S.M. Milić, M.M. Antonijević. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions // Corros. Sci. 2009.V. 51. P. 28-34
4. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review // Corros. Sci. 2010.V. 52. P. 2737–2749
5. Yu. I. Kuznetsov. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-benzotriazole, its derivatives. Copper, zinc and their alloys // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, № 3. P. 271-307
6. D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D.M. Angeline Sakila, L. Kavitha. A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 2259-2265
7. L.P. Kazansky, I.A. Selyanonov, Yu.I. Kuznetsov. Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 259. P. 385–392
8. G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli, F. Zucchi. Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2015. 4. № 1. P. 96–107.
9. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov, S.F. Timashev. Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions // Russian J. of Phys. Chem. A, 2017, Vol. 91, № 8. P. 1414–1421

10. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I. A. Arkhipushkin, L.P. Kazanskii. Inhibiting the Corrosion of MNZh 5-1 Alloy in Neutral Solutions of 5-Chloro-1,2,3-Benzotriazole // Russian J. of Phys. Chem. A, 2017, Vol. 91, No. 11. P. 2226-2233.
11. M. Finšgar. EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution // Corros. Sci. 2013. V. 77. P.350-359
12. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, Kh.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva, A.Yu. Potapov. Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2014, V. 3, № 2. P. 137–148
13. G. Rajkumar, M.G. Sethuraman Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode // Thin Solid Films. 2014. Vol. 562. P. 32–36
14. W.W. Frenier. Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems // Proceedings of 9th Europ. Symp. on Corros. Inhibitors. 2000. University of Ferrara (Italy). V.1. P. 1-38
15. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Kh.S. Shikhaliev, A.Yu. Potapov. Adsorption and Passivation of Copper by S-containing Heterocyclic Compounds in Neutral Aqueous solutions // Korroziya: materialy, zaschita (Corrosion: materials, protection) 2016. V.5. № 1. P. 29-38 (*in Russian*)
16. A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh. S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky Adsorption of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles from aqueous solutions and protection of copper from atmospheric corrosion // Corros. Sci., 2018 . Vol.144. P. 230-236