

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2017

П.А. Глухов, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии»*Н.А. Калинин*, студент*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

Ключевые слова: электрохимическая коррозия; ингибиторы кислотной коррозии; углеродистая сталь; линейно сопряженные ениноны; кросс-сопряженные ениноны.

Аннотация: Ингибиторы коррозии являются эффективным средством борьбы с коррозией в различных агрессивных средах. Актуальной научной задачей является поиск взаимосвязи между строением молекул и их ингибирующими свойствами. Были изучены ингибирующие свойства некоторых кросс-сопряженных и линейно сопряженных енинонов в процессе защиты от коррозии углеродистой стали в среде 1М соляной кислоты различными методами. Электрохимические исследования проводились на комплексе приборов потенциостат и импедансметр с программным обеспечением производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Эксперименты проводили в стандартной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил торец цилиндра, изготовленного из углеродистой стали, боковая поверхность которого изолирована от воздействия коррозионной среды. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Поверхностное натяжение исследовалось методом Ребиндера (метод максимального давления в воздушном пузырьке) на специальной лабораторной установке. Данные электрохимической импедансной спектроскопии изученных соединений позволили определить эквивалентную схему коррозионного процесса и эффективность защитного действия. Потенциодинамические методы при средних и больших перенапряжениях дали информацию о механизме коррозионной защиты и эффективности снижения коррозионных токов. Функциональные заместители в бензольном кольце оказывают влияние на механизм ингибирования и на значение эффективности защитного действия. Исследуемые вещества обладают смешанным и катодным механизмом защитного действия. Все изученные соединения проявили удовлетворительную и хорошую ингибирующую активность. Метод определения поверхностной активности растворов веществ в коррозионной среде не выявил строгой взаимосвязи между поверхностной активностью ингибиторов на границе раздела фаз «раствор – электролит» и способностью к ингибированию коррозии железа в кислой среде. Однако выявлена взаимосвязь ингибирующего эффекта и дипольного момента исследуемых молекул, который был получен расчетным методом по результатам квантово-химических расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

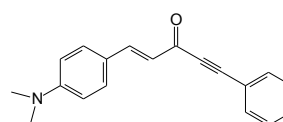
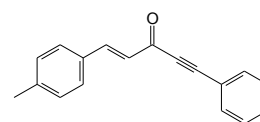
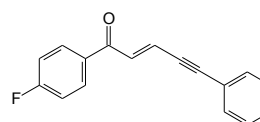
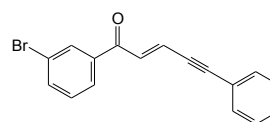
Проблеме электрохимической коррозии углеродистой стали в кислых средах и защиты от нее посвящено множество научных исследований. Одним из эффективных способов борьбы с коррозией в агрессивных средах является применение ингибиторов коррозии [1; 2]. Поиск взаимосвязи строения и ингибирующих свойств для поиска лучших ингибиторов до сих пор является актуальной научной задачей [3; 4].

По одной из известных теорий электрохимической коррозии проводится прямая взаимосвязь между поверхностной активностью вещества и его ингибирующей способностью [5]. С другой стороны, хорошо растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), как правило, не являются эффективными ингибиторами, их защитное действие находится в пределах от 40 до 80 %. Поэтому особый интерес для изучения представляют малорастворимые или ограниченно растворимые вещества. Целью данного исследования являлось изучение ингибирующих свойств непредельных сопряженных кетонов ароматического ряда, обладающих ограниченной растворимостью в кислых водных средах, и установление зависимости защитного эффекта от вида заместителя при ароматическом кольце.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования были выбраны непредельные сопряженные кетоны ароматического ряда, а именно: два кросс-сопряженных енинона 1-(4-диметиламинофенил)-

5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он (**Ia**), 1-(4-метилфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-он (**Ib**) и два линейно сопряженных енинона 1-(4-фторфенил)-5-фенил-2-пенетен-4-ин-1-он (**IIa**), 1-(3-бромфенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-1-он (**IIb**), формулы которых представлены ниже.

**Ia****Ib****IIa****IIb**

Выбор объекта исследования основывался в том числе на наличии в соединении непредельных связей и карбонильной группы [6; 7]. Синтез кроссопряженных енинонов **Ia** и **Ib** проводился по методике [8; 9]. Синтез линейно сопряженных енинонов **IIa** и **IIb** осуществлялся согласно [10].

Исследование синтезированных веществ проводилось в среде 1М соляной кислоты на образцах углеродистой стали марки Ст3 следующими методами:

1) импедансные исследования на переменном токе в диапазоне частот от 400 до 0,2 Гц с амплитудой 15–20 мВ;

2) потенциодинамические исследования при высоких (200 мВ) и средних (50 мВ) перенапряжениях (η) от стационарного потенциала коррозии (E_0);

3) адсорбция на границе «раствор – электролит»;

4) квантово-химические расчеты.

Электрохимические исследования проводились на комплексе приборов потенциостат (IPC-ProM) и импедансметр (FRA-2) с программным обеспечением производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Эксперименты проводили в стандартной электрохимической ячейке [11; 12]. Рабочим электродом служил торец цилиндра диаметром 1 см, изготовленного из углеродистой стали марки Ст3, боковая поверхность которого изолирована от воздействия коррозионной среды тефлоновой «рубашкой». Эксперименты проводились при комнатной температуре. Поверхностное натяжение исследовалось методом Ребиндера (метод максимального давления в воздушном пузырьке) на специальной лабораторной установке. Обработка результатов проводилась в соответствии с [13]. Квантово-химические расчеты дипольного момента были проведены с помощью программы WinGAMESS методом B3LYP с базисом 6-31G [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Электрохимические исследования

Результаты переменноточковых измерений представляются, как правило, в виде годографа импеданса. Чем выше защитное действие ингибитора, тем более высокое поляризационное сопротивление фиксируется при испытаниях. Значение эффективности ингибитора вы-

числяют с помощью отождествления экспериментальной величины поляризационного сопротивления (R_p) с сопротивлением процесса коррозии. Эквивалентная схема коррозионного процесса представлена на рис. 1 и включает в себя, кроме сопротивления коррозии, сопротивление электролита (R_s) и емкость двойного электрического слоя, в данном случае представляющую частотно-зависимую величину с постоянным сдвигом фаз (CPE). Эквивалентная схема подобрана с использованием программного обеспечения и согласуется с литературными данными [15; 16].

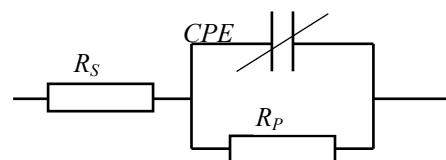


Рис. 1. Эквивалентная схема коррозионного процесса

Годограф импеданса коррозионного процесса представляет собой полуокружность, экстраполяция которой на ось R_{re} дает значение поляризационного сопротивления R_p (сопротивления коррозии). На рис. 2 приведены экспериментальные данные годографа импеданса вещества **Ia**.

Для всех представленных соединений вид годографа импеданса и, соответственно, эквивалентные схемы одинаковы. В таблице 1 приведены значения коррозионного сопротивления и защитного эффекта исследуемых соединений в зависимости от концентрации (ммоль/л). Малые концентрации вещества **Ib** обусловлены его плохой растворимостью в соляной кислоте.

Эффективность защитного действия рассчитана по формуле

$$Z = \frac{R_{ing} - R}{R_{ing}} \cdot 100\%,$$

где R – сопротивление процесса коррозии в среде без ингибитора;

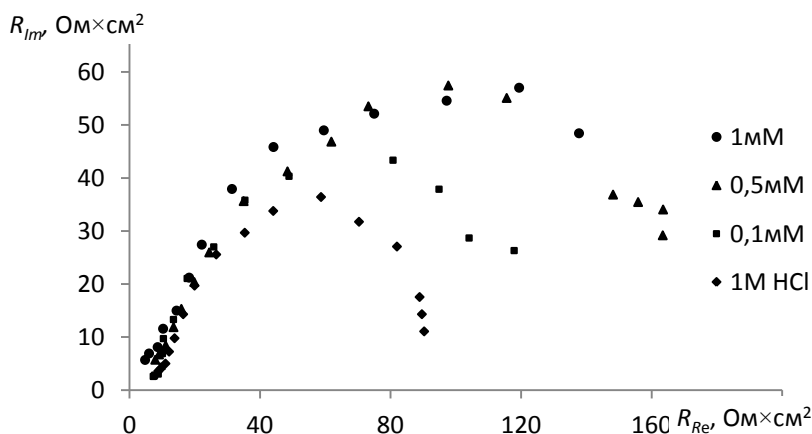


Рис. 2. Годографы импеданса при разных концентрациях 1-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1-пенетен-4-ин-3-она

R_{ing} – сопротивление процесса коррозии в среде в присутствии ингибитора.

Все соединения проявляют удовлетворительную ингибирующую способность. Наиболее эффективными являются соединения **Ia** и **IIa**, которые к тому же действуют даже при малых концентрациях.

Таблица 1. Данные годографа импеданса

Вещество	Концентрация, мМ	R_p , Ом/см ²	Z, %
Без ингибитора	-	91,4	-
Ia	1,00	179,5	49,1
	0,50	167,1	45,3
	0,10	142,3	35,8
Ib	0,10	121,9	25,0
	0,05	119,4	23,5
	0,025	101,2	9,7
IIa	1,00	169,2	46,0
	0,50	161,8	43,5
	0,10	142,3	35,8
IIb	1,00	152,2	39,9
	0,50	150,4	39,2
	0,10	93,9	2,7

Для определения типа ингибитора (анодного, катодного или смешанного), а также установления величины сдвига стационарного коррозионного потенциала используются потенциодинамические (постояннотоковые) методы исследования при высоких перенапряжениях [15; 16]. Полученные зависимости плотности тока от потенциала для кросс-сопряженных енионов приведены на рис. 3. слева, а для линейно сопряженных енионов – справа.

Для **Ia** характерен смешанный механизм ингибирования, обуславливающий одновременное снижение катодных и анодных токов коррозии. Стационарный коррозионный потенциал сдвигается в анодную сторону, обуславливая эффект пассивации поверхности. Такой механизм характерен для типичного ПАВ [5; 17]. Наличие менее активной донорной метильной группы

в **Ib** приводит к изменению механизма на катодный, т. е. снижению преимущественно катодных токов и сдвигу потенциала в катодную (отрицательную) сторону. Для данного механизма характерно взаимодействие вещества с поверхностью металла за счет электростатических сил.

Для обоих линейно сопряженных **IIa** и **IIb** характерен катодный механизм ингибирования, обусловленный акцепторными группами галогенов. При этом, как видно из рис. 4, анодные токи увеличиваются, по сравнению с 1М соляной кислотой. Однако коррозионный процесс в целом замедляется, так как катодный процесс восстановления водорода и анодный процесс растворения железа взаимосвязаны, и торможение (ингибирование) одного из них приводит к общему замедлению коррозии.

При средних перенапряжениях от стационарного коррозионного потенциала можно определить токи коррозии с достаточно высокой точностью. Для этого зависимость тока от перенапряжения (уравнение Тафеля) переписывается в виде уравнения прямой

$$\ln \frac{i}{1 - \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right)} = \ln i_0 + \frac{\alpha_c nF}{RT} \eta,$$

где α_c – коэффициент переноса при катодном процессе; i_0 – обменная плотность тока; F – значение Фарадея; n – число электронов, участвующих в реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура проведения процесса; η – перенапряжение.

Из полученных линейных зависимостей (рис. 5) при пересечении их с осью ординат вычисляется плотность токов коррозии при соответствующих концентрациях. С использованием значения плотности токов коррозии рассчитаны эффективности защитного действия исследуемых веществ согласно уравнению

$$Z = \frac{i - i_{ing}}{i} \cdot 100\%,$$

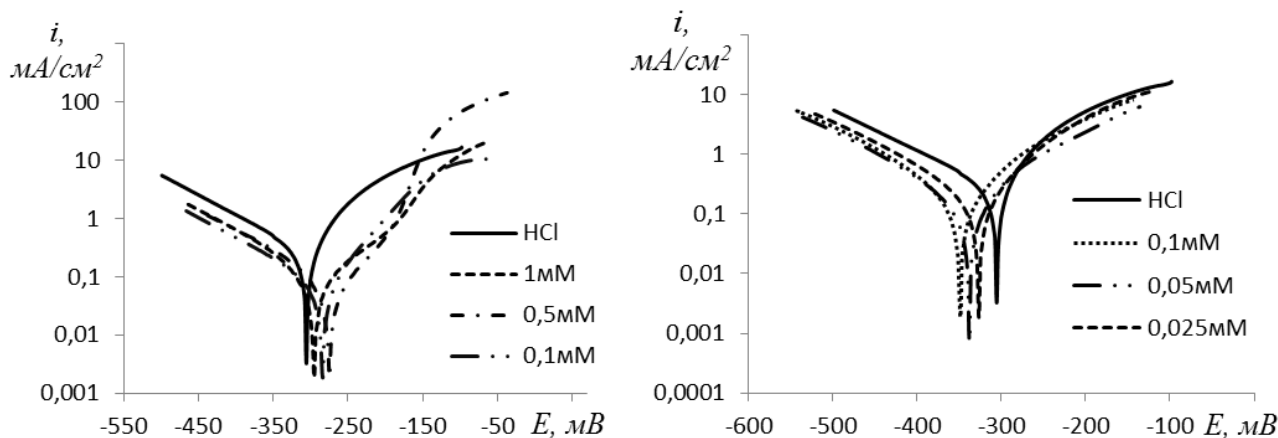


Рис. 3. Потенциодинамические тафелевские зависимости при разных концентрациях **Ia** (слева) и **Ib** (справа) при высоких перенапряжениях

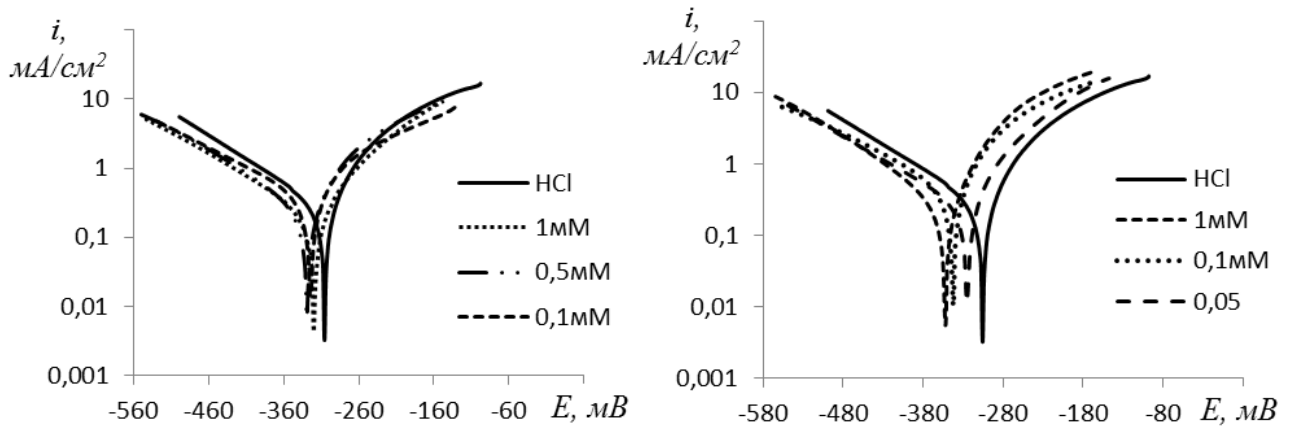


Рис. 4. Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях **Ia** (слева) и **Ib** (справа) при высоких перенапряжениях

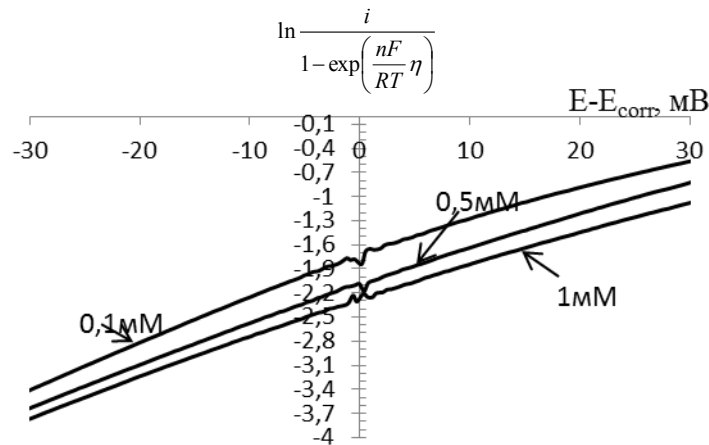


Рис. 5. Потенциодинамические тафельские зависимости при разных концентрациях **Ia** при средних перенапряжениях от потенциала коррозии

где i – плотность тока коррозии в среде без ингибитора; i_{ing} – плотность тока коррозии в среде в присутствии ингибитора.

Полученные значения приведены в таблице 2.

Полученные данные эффективности защитного действия отличаются от аналогичных данных при переменноточковых исследованиях. Эта особенность известна и согласуется с литературными данными [15]. В данном случае соединения проявляют удовлетворительную (**Ib**, **IIa**, **IIb**) и хорошую ингибирующую способность (**Ia**), что можно объяснить влиянием функциональной группы заместителя в ароматическом кольце. Ввиду ограниченного количества вещества **IIb**, исследования проведены при двух концентрациях. Наиболее эффективными, как и в случае переменноточковых исследований, являются соединения **Ia** и **IIa**, которые проявляют заметный защитный эффект, в том числе при малых концентрациях.

Исследование поверхностной активности

Поверхностную активность вещества можно представить как отрицательный тангенс угла наклона к касательной, проведенной к кривой зависимости поверхно-

стного натяжения раствора в точке пересечения с осью ординат:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}$$

На рис. 6 приведен график зависимости поверхностного натяжения 1М раствора соляной кислоты от концентрации вещества **IIb**. Аналогичные исследования проводились для всех веществ, результат расчета поверхностной активности приведен в таблице 3.

Все представленные вещества обладают поверхностной активностью, однако четкой взаимосвязи поверхностно-активных свойств и эффективности защитного действия не наблюдается. Это согласуется с изученным механизмом защиты, включающим для веществ **Ib**, **IIa**, **IIb** преимущественно электростатическое взаимодействие с поверхностью. Наиболее эффективно снижает поверхностное натяжение при высоких концентрациях соединения **Ia**, для которого как раз характерен смешанный механизм ингибирования [18].

Обращает на себя внимание **Ib**, для которого характерна наибольшая поверхностная активность, однако ввиду его очень малой растворимости в 1М соляной кислоте достигнуть значимых концентраций и, соответственно, высокого ингибирующего эффекта не представляется возможным.

Таблица 2. Результаты при средних перенапряжениях

Вещество	Концентрация, мМ	i , мА/см ²	Z , %
Без ингибитора	-	0,247	-
Ia	1,00	0,052	78,9
	0,50	0,055	77,7
	0,10	0,074	70,0
Ib	0,10	0,142	42,5
	0,05	0,150	39,3
	0,025	0,223	9,7
IIa	1,00	0,100	59,5
	0,50	0,122	50,6
	0,10	0,183	25,9
IIb	1,00	0,105	57,5
	0,50	0,131	47,0

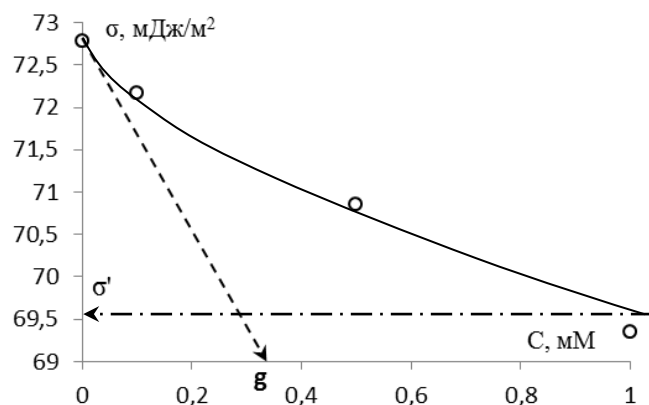


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации **IIb** в 1М соляной кислоте

Таблица 3. Поверхностно-активные свойства растворов веществ

Вещество	Поверхностная активность, g , Дж·м/моль	Величина снижения поверхностного натяжения при концентрации 1мМ, σ' , мДж/м ²
Ia	12,0	61,0
Ib	46,5	66,4 (0,1мМ)
IIa	8,0	69,1
IIb	10,6	69,5

Квантово-химические расчеты дипольного момента

Величина дипольного момента молекулы, наряду с величиной поверхностной активности, может оказывать влияние на эффективность защитного действия

ингибиторов [14; 19; 20]. Результаты расчета приведены в таблице 4. Самый высокий дипольный момент у кросс-сопряженного соединения **Ia**, для которого характерны и высокие значения эффективности защитного действия. Различия в дипольных моментах трех остальных веществ незначительны, это согласуется с близкими значениями эффективности по данным электрохимических исследований при средних перенапряжениях.

Таблица 4. Дипольный момент изученных соединений

Соединение	Величина дипольного момента, D
Ia	5,7
Ib	4,3
IIa	4,0
IIb	4,2

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Было проведено исследование ингибирующей активности некоторых кросс-сопряженных и линейно сопряженных енинонов в процессе защиты от коррозии углеродистой стали в среде 1М соляной кислоты различными методами. Все исследуемые соединения обладают ингибирующей способностью, которая может быть оценена как удовлетворительная и хорошая.

Ввиду ограниченной растворимости исследуемых соединений, величина поверхностной активности, в отличие от величины дипольного момента молекулы, не оказывает существенного влияния на защитный эффект.

При переходе от эффективного электронодонорного заместителя в **Ia** к менее эффективному в **Ib** и электроноакцепторным заместителям в **IIa** и **IIb** происходит изменение механизма ингибирования от смешанного, характерного для ингибиторов пленочного типа, к катионному, характерному для ингибиторов ионного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. Ингибиторы электрохимической коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30–37.
2. Гоник А.А. Коллоидно-электрохимические основы защитного действия ингибиторов коррозии с дифильной структурой ПАВ в гетерогенной системе // Практика противокоррозионной защиты. 2002. № 2. С. 13–21.
3. Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Lagrenee M. Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure-activity correlations // Corrosion Science. 2003. Vol. 45. № 2. P. 371–380.
4. Khaled K.F., Al-Nofai N.M., Abdel-Shafi N. S. QSAR of corrosion inhibitors by genetic function approximation, neural network and molecular dynamics simulation methods // Journal of Material and Environmental Science. 2016. Vol. 7. № 6. P. 2121–2136.
5. Swinkels D.A.J., Bockris J.O. Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes // Journal of Electrochemical Society. 1964. Vol. 111. № 6. P. 736–743.

6. Вигдорович В.И., Синюткина С.Е., Цыганкова Л.Е., Оше Е.К. Влияние оксипентиллированных аминов на коррозию и наводороживание углеродистой стали // Защита металлов. 2004. № 3. С. 282–294.
7. Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В., Ходырев Ю.П., Галиакберов Р.М., Зиятдинов А.Ш. Ингибиторы коррозии из ряда аммониевых соединений на основе α -олефинов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2008. № 2. С. 170–187.
8. Утехина Н.В., Коржова Н.В., Казанцева В.М., Суворов Ю.Н., Орлов В.Д., Коршунов С.П. 1,5-Диарил-1-пент-4-ин-3-оны // Журнал органической химии. 1988. Т. 24. № 3. С. 692–696.
9. Voronova E.D., Golovanov A.A., Suponitsky K.Yu., Fedyanin I.V., Vologzhanina A.V. Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones // Crystal Growth Design. 2016. Vol. 16. № 7. P. 3859–3869.
10. Голованов А.А., Латыпова Д.Р., Бекин В.В., Писарева В.С., Вологжанина А.В., Докичев В.А. Синтез 1,5-дизамещенных (Е)-пент-2-ен-4-ин-1-онов // Журнал органической химии. 2013. Т. 49. № 9. С. 1282–1286.
11. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Bunev A.S. Investigation of 2-cyclohexenylcyclohexanone as steel corrosion inhibitor and surfactant in hydrochloric acid // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 265–270.
12. Остапенко Г.И., Глухов П.А., Бунев А.С., Рыбалко Е.А., Скачков А.В. Исследование продукта конденсации и аминирования циклогексанона как поверхностно-активного вещества на границе воздух – солянокислый раствор // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2013. № 1. С. 64–67.
13. Остапенко Г.И., Григорьева О.Б., Горовая Е.В. Физическая химия. Тольятти: ТГУ, 2012. 222 с.
14. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O. Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors // Corrosion Science. 2010. Vol. 52. P. 657–660.
15. Roque J.M., Pandiyan T., Cruz J., Garcia-Ochoa E. DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. P. 614–624.
16. Khaled K.F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53. № 9. P. 3484–3492.
17. Musa A.Y., Jalgham R.T.T., Mohamad A.B. Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl // Corrosion Science. 2012. Vol. 56. P. 176–183.
18. Özkir D., Kayakirilmaz K., Bayol E., Gürten A.A., Kandemirli F. The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects // Corrosion Science. 2012. Vol. 56. P. 143–152.
19. Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. P. 2981–2992.
20. Donahue F.M., Nobe K. Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships // Journal of Electrochemical Society. 1965. Vol. 112. № 9. P. 886–891.

REFERENCES

1. Kim Ya.R., Tsygankova L.E., Kichigin V.I. Ingibition of corrosion and hydrogenation of steel in model pool waters. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2005, no. 8, pp. 30–37.
2. Gonik A.A. Colloid-electrochemical fundamentals of protective action of corrosion inhibitors with SAS diphyll structure in heterogeneous system of oil-water. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity*, 2002, no. 2, pp. 13–21.
3. Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Lagrenee M. Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no. 2, pp. 371–380.
4. Khaled K.F., Al-Nofai N.M., Abdel-Shafi N. S. QSAR of corrosion inhibitors by genetic function approximation, neural network and molecular dynamics simulation methods. *Journal of Material and Environmental Science*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 2121–2136.
5. Swinkels D.A.J., Bockris J.O. Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 1964, vol. 111, no. 6, pp. 736–743.
6. Vigdorovich V.I., Sinyutina S.E., Tsygankova L.E., Oshe E.K. Effect of hydroxyethylated amines on the corrosion and hydrogenation of carbon steel. *Protection of Metals*, 2004, no. 3, pp. 282–294.
7. Fakhretdinov P.S., Borisov D.N., Romanov G.V., Khodyrev Yu.P., Galiakberov R.M., Ziyatdinov A.Sh. The inhibition of the corrosion by amino- and ammonium compounds derived from α -olefins and oxyethylated nonylphenols. *Elektronniy nauchniy zhurnal Neftgazovoe delo*, 2008, no. 2, pp. 170–187.
8. Utekhina N.V., Korzhova N.V., Kazantseva V.M., Surov Yu.N., Orlov V.D., Korshunov S.P. 1,5-Diaryl-1-pent-4-yn-3-ones. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1988, vol. 24, no. 3, pp. 692–696.
9. Voronova E.D., Golovanov A.A., Suponitsky K.Yu., Fedyanin I.V., Vologzhanina A.V. Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones. *Crystal Growth Design*, 2016, vol. 16, no. 7, pp. 3859–3869.
10. Golovanov A.A., Bekin V.V., Pisareva V.S., Latypova D.R., Dokichev V.A., Vologzhanina A.V. Synthesis of 1,5-disubstituted (E)-pent-2-en-4-yn-1-ones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol. 49, no. 9, pp. 1264–1269.
11. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Bunev A.S. Investigation of 2-cyclohexenylcyclohexanone as steel corrosion inhibitor and surfactant in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 2014, vol. 82, pp. 265–270.
12. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Bunev A.S., Rybalko E.A., Skachkov A.V. Investigation product of cyclohexanone condensation and amination as surfactant on air – hydrochloric acid interface. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013, no. 1, pp. 64–67.

13. Ostapenko G.I., Grigoryeva O.B., Gorovaya E.V. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Togliatti, TGU Publ., 2012. 222 p.
14. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O. Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 657–660.
15. Roque J.M., Pandiyan T., Cruz J., Garcia-Ochoa E. DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 614–624.
16. Khaled K.F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 3484–3492.
17. Musa A.Y., Jalgham R.T.T., Mohamad A.B. Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl. *Corrosion Science*, 2012, vol. 56, pp. 176–183.
18. Özkir D., Kayakirilmaz K., Bayol E., Gürten A.A., Kandemirli F. The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects. *Corrosion Science*, 2012, vol. 56, pp. 143–152.
19. Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2981–2992.
20. Donahue F.M., Nobe K. Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships. *Journal of Electrochemical Society*, 1965, vol. 112, no. 9, pp. 886–891.

INHIBITING PROPERTIES OF CONJUGATED UNSATURATED KETONES IN THE ACIDIC MEDIUM

© 2017

P.A. Glukhov, PhD (Chemistry),
assistant professor of Chair “Chemistry, Chemical Processes and Technologies”
N.A. Kalinnikov, student
Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: electrochemical corrosion; acid corrosion inhibitors; carbon steel; linearly conjugated enynones; cross-conjugated enynones.

Abstract: Corrosion inhibitors are effective against corrosion in various aggressive environments. The actual scientific task is the search for the relationship between the molecules structure and their inhibiting properties. The authors studied the inhibiting properties of some cross-conjugated and linearly conjugated enynones in the process of protection of carbon steel against corrosion in the 1M chlorohydric acid medium using various methods. The electrochemical study was carried out on the complex of potentiostat and impedancemeter devices with the software developed by the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow. The experiments were conducted in the standard electrochemical cell. The edge of carbon steel cylinder, the side surface of which is isolated from the corrosive environment exposure, was used as the working electrode. The experiments were carried out at ambient temperature. The surface tension was investigated by the Rehbinder method (the method of maximum pressure in the air bubble) using the special laboratory facility. The data of electrochemical impedance spectroscopy of the compounds studied allowed determining the equivalent circuit of the corrosion process and the effectiveness of protective action. The potentiodynamic methods at the medium and large overstresses gave the information about the mechanism of corrosion protection and the effectiveness of corrosion currents reduction. The functional substituents in the benzene ring influence the mechanism of inhibition and the efficiency of the protective action. The experimental substances have mixed and cathode mechanism of the protective action. All studied compounds showed the satisfactory and good inhibiting activity. The method of determining the surface activity of the solutions in the corrosive environment did not identify any strict relationship between the surface activity of inhibitors at the “solution – electrolyte” interface and the ability to inhibit iron corrosion within the acidic medium. However, the authors identified the relationship between the inhibiting effect and the dipole moment of the molecules under the study, which was obtained by the calculation method based on the results of quantum chemical calculations.