ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА ТРИАЗОЛАМИ: ОБЗОР

И. Мерими, ¹ А. Битари, ² И. Каддоури, ³ Н. Резки, ⁴ М. Мохамед, ¹ Р. Тоузани ¹ и Б. Хаммоути ^{1,5}*

¹LCAE, Fac Sci, University Mohammed Premier, B.P. 724, 60000 Oujda, Morocc ²Laboratory of Bioresources, Biotechnologies, Ethnopharmacology and Health, Department of Biology, Faculty of Sciences, University Mohammed Premier, Oujda, Morocco

³Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, P.O. Box 55, FI-00014 Helsinki, Finland

⁴Chemistry Department, Taibah University Al Madinah Munawarah P.O.Box 30002, Saudi Arabia

⁵Centre de Recherche (CREHEIO), Ecoles des Hautes Etudes d'Ingénierie, EHEI, 60000 Oujda, Morocco

*E-mail: <u>b1.hammouti@ump.ac.ma</u>

Аннотация

Коррозия металлов и перспективы ингибирования этого процесса вызывают большой интерес со стороны общества и научных исследователей. Ежегодный глобальный ущерб от коррозии составляет 2,5 триллиона долларов США, что эквивалентно примерно 3,4% внутреннего Внедрение валового продукта. передовых предотвращения коррозии может привести к глобальной экономии от 15 до 35% этих затрат. Многочисленные исследования, посвященные соединениям на основе триазолов, были проведены и показали, что они являются эффективными ингибиторами коррозии (ИК) различных металлов в агрессивных средах. Их уникальная электронная структура, обладающая сопряженными π-связями и не поделенными парами электронов на атомах азота, облегчает адсорбцию на металлических поверхностях. Таким образом, происходят физические и химические взаимодействия между активными центрами триазолов и дорбиталями металлических материалов с образованием пленки на их поверхности. Природа ингибиторной активности раскрывается посредством поляризационных исследований (ИК катодного, анодного или смешанного типа). Набор различных заместителей в триазольном кольце обеспечивает широкий диапазон ингибирующих эффектов. Влияние температуры и концентрации ИК также необходимо учитывать при оценке параметров активации коррозии и адсорбции, что дополнительно подтверждается квантово-химическими расчетами, такими как DFT и моделированием молекулярной динамики (МД). В настоящем обзоре рассмотрены несколько примеров использования различных соединений, на основе замещенных триазолов в качестве эффективных ИК различных металлов в разных агрессивных средах.

Ключевые слова: коррозия, ингибирование, металлы, триазолы, моделирование.

1. Введение

Несмотря на наличие большого количества ингибиторов коррозии (ИК), существует острая потребность в эффективных ИК для защиты металлов от коррозии в разных агрессивных средах [1-3]. ИК – это соединение, которое при низких концентрациях $(C_{\rm ин})$ добавляется в коррозивный раствор для того, чтобы снизить и/или минимизировать скорость коррозии металла [4, 5]. Этот эффект связывают с адсорбцией частиц ИК на поверхности металла, приводящей к образованию защитного слоя [6]. В различных агрессивных средах широко изучено влияние различных органических и неорганических веществ на сохранность металла [7, 8]. Наиболее эффективными ИК коррозии являются органические соединения, содержащие гетероатомы (такие как N, S, P, O), называемые гетероциклическими соединениями, особенно те, которые содержат гидрокси-, СООН- и NH₂-группы. Сообщается, что они являются отличными ИК в кислых и/или щелочных средах. собой Среди триазолы представляют ароматические азотсодержащие них пятичленные гетероциклические соединения, также известные как пирродиазолы и имеющие молекулярную формулу $C_2H_3N_3$. Они имеют два изомера (Рисунок 1). Первый незамещенный триазол был впервые синтезирован Фишером в 1878 г. [9].

Рисунок 1. Позиционные изомеры триазола.

Прогресс в химии за последнее столетие оказал большое влияние на разработку, вызвало большие изменения в синтез и исследование новых ИК, ЧТО промышленности, которые влияют на все аспекты защиты металлов в различных средах. В настоящее время замещенные триазолы разработаны и синтезированы для определенных включающих получения четко структур, ненасыщенность, последовательность атомов азота в молекуле и функциональные группы. Тем не менее, определение эффективности защиты металлов ИК остается сложной задачей. Таким образом, замещенные триазольные ядра привлекли большой интерес в качестве перестраиваемых гибких лигандов из-за их универсального координационного поведения по отношению к широкому спектру металлов.

Например, триазолы продемонстрировали фармакологическое действие [10–21], а отличительные свойства триазольного ядра привлекли особое внимание

исследователей при разработке новых триазольных соединений на основе каркаса с многообещающей биологической активностью [22], которые также продемонстрировали противогрибковую и противомикробная активность [23]. Они стали предметом значительных изобретений в связи с их использованием, например, наиболее исследованные наноматериалы SCO (спин-кроссовер) [24]. Они полезны в широком спектре промышленных применений. Многочисленные публикации, в основном патенты, показали их применение в сельском хозяйстве, медицине, красителях, фотографии и полимерах [25].

Из-за очевидной ароматичности, генерируемой π -электронами, эти производные азола часто использовались в качестве потенциальных органических ИК. Как следствие, мы представляем здесь всесторонний обзор, посвященный использованию органических соединений на основе триазольных фрагментов в качестве эффективных органических ИК в ряде сред, особенно HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 и NaCl.

2. Ингибирование коррозии производными триазола в среде HCl

Новые основания Шиффа на основе 1,2,4-триазольного ядра (1-4) были успешно синтезированы из 1-амино-1,2,4-триазол-3-тиона в качестве исходного материала (Рисунок 2). Эти триазолы были исследованы на предмет ингибирования кислотной коррозии мягкой стали с использованием экспериментальных и расчетных подходов. Полученные результаты показали, что целевой 1,2,3-триазол, несущий азометиновые связи, демонстрирует превосходное ингибирование, на которое влияет концентрация, а также природа заместителя в порядке: 1(92,27%) > 2(83,66%) > 3(83,66%) > 4(83,66%)Моделирование DFT MD коррелировало И И соответствовало экспериментальным результатам [28]. Электрохимические исследования показали, что эти материалы действуют как ИК смешанного типа, а их адсорбция соответствует изотерме Ленгмюра. Результаты экспериментов согласуются с данными DFT и MD моделирования.

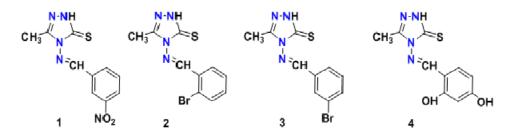


Рисунок 2. Структура некоторых триазолов, имеющих азометиновые связи Шиффа (1–4) [26–28].

Ингибирование коррозии 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазола (2-ТАТ) (5) (Рисунок 3) было изучено в [29]. Исследование проведено на углеродистой стали в растворе 1 моль/л НС1 гравиметрическим и электрохимическим методами с целью изучения эффективности ИК и его адсорбции на металле. Результаты экспериментов

показали, что ингибирование увеличивается с ростом $C_{\rm ин}$ для 2-ТАТ, достигая максимального ингибирования 91,3% при 20 мг/л, что соответствует изотерме Ленгмюра и представляет собой многообещающий антикоррозионный материал.

Кроме того, с использованием синтезированных 1-амино-1,2,3-триазола (6) (АТ) и 1,4-диамино1,2,3-триазола (7) (ДАТ) исследовали синтез и ингибирование коррозии меди в среде 0,5 М НСІ (Рисунок 4). Измерения потенциодинамической поляризации и потери массы были проведены для определения влияния $C_{\rm ин}$ и показали хорошую его эффективность. Они действуют как ИК смешанного типа, подчиняющиеся изотерме адсорбции Ленгмюра, что поддерживается теоретическим моделированием [30].

Рисунок 3. Строение 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазола (5) [29]

Рисунок 4. Строение 1,2,4-амино-1,2,3-триазола (**6**) (ATA) и 3,5-диамино-1,2,3-триазола (7) (ДТА) [30].

Целенаправленная серия 5-замещенных-2-меркапто-1,2,4-триазолов (8–11) (Рисунок 5) была синтезирована как новый набор триазолов, включающий различные заместители и гетероатомы. Оценены их влияние на их коррозию и наводороживание мягкой стали в 1,0 М НС1 на основе потери веса и электрохимических измерений. Эффективность ИК изменялась в ряду 8>9>10>11. Поляризационные кривые показали, что все исследованные 1,2,4-триазолы 8–11 подавляют как анодные, так и катодные реакции на стали, что подтверждает их действие как ИК смешанного типа и согласовывалось с изотермой адсорбции Ленгмюра [31].

Анодные и катодные реакции, обуславливающие коррозию стали:

Катодная реакция: $2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_{2}$

Анодная реакция: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

$$N-N$$
 $N-N$
 $N-N$

Рисунок 5. Структуры 5-замещенных-2-меркапто-1,2,4-триазолов (8–11) [31].

Три производных меркапто-1,2,4-триазола, содержащие различные азометиновые связи (12, 13), представленные на Рисунке 6, были синтезированы и описаны как многообещающие ИК с эффективностью более 98%. Оценка ингибирования коррозии проводилась для мягкой стали в условиях кипения в 15%-ной HCl с использованием методов потери массы стали и её потенциодинамической поляризации. Результаты подтвердили, что все изученные триазолы (12, 13) действуют как ИК смешанного типа, блокируя активные центры на поверхности металла, а их адсорбция соответствуют уравнению изотермы Темкина [32].

Рисунок 6. Структуры меркапто-1,2,4-триазол-связывающей азометиновой связи (12–14) [32].

При оценке ингибирования коррозии ими мягкой стали в растворе 1 моль/л HCl. 1,2,4-триазолы (15, 16) оказались мощными ИК с эффективностью защиты от 91,7% до 94% при 298 К и $C_{\text{ин}}$ =10⁻³ М. Исследование показало, что ингибирование ими коррозии увеличивается с ростом $C_{\text{ин}}$. Показано также, что их модель адсорбции соответствовала изотерме Ленгмюра, а величины свободной энергии адсорбции $(-\Delta G^0)$ указывает на хемосорбционный характер адсорбции тестируемых ИК [33].

Рисунок 7. Структура замещенных молекулярных конъюгатов пиразол-1,2,4-триазола (15 и 16) [33].

Влияние синтезированных (1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метанола (БТМ) 17 и (1-(пиридин-4-илметил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метанол (ПТМ) 18, представленный на Рисунке 8, на предмет коррозии стали СЗВ в растворе НСІ был исследован при температуре около 298 К методом потери веса. Два производных триазола 17 и 18 продемонстрировали величины эффективности ингибирования >95% при $C_{\text{ин}}=0.8$ мМ и соответствовали изотерме адсорбции Ленгмюра. В результате исследование спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) показало, что ПТМ 18 проявляет большую эффективность ингибирования коррозии, чем БТМ 17 при той же $C_{\text{ин}}$, что согласуется с результатами измерений потери массы. Чтобы понять разницу в эффективности ингибирования, обеспечиваемую двумя исследованными триазолами ВТМ 17 и РТМ 18, и уточнить их взаимодействие с поверхностью железа, для теоретического исследования была использована теория функционала плотности (DFT). Исследование проведено с использованием модуля Dmol3 программного обеспечения Materials Studio 6.0. Дипольный момент EHOMO, ELUMO, ΔЕНОМО и μ параметры были рассчитаны и обсуждены для подтверждения результатов гравиметрических и электрохимических измерений [34].

Рисунок 8. Строение соединений (17 и 18) [34].

Кроме того, антикоррозионная активность 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазолов 19 углеродистой стали изучена методами ПО потере электрохимическими испытаниями в кислой среде и показала значительную ингибирующую эффективность (>90%) даже при высоких температурах (298–343 К) [35]. Эффективность ингибирования возрастала с увеличением $C_{\text{ин}}$ триазолов в этой среде. Отмечено, что триазол 20 проявляет более высокую эффективность ингибирования, чем триазол 19. Таким образом, изотерма Ленгмюра подтвердила гипотезу, подтверждающую химическое взаимодействие, происходящее адсорбции ингибиторов на поверхности углеродистой стали. Однако увеличение

энергии активации в присутствии ингибиторов позволяет предположить наличие процесса физической адсорбции при взаимодействии ИК с поверхностью углеродистой стали.

HO
$$N=N$$
HO CH_3

19

20

Рисунок 9. Строение 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазолов (19 и 20) [35].

3. Ингибирование коррозии производными триазола в H₂SO₄

Медный электрод был изготовлен из прутка чистой меди с 99,9% Си. Используя эпоксидную смолу, чтобы оставить открытую площадь 0,21 см², образцы стержней были заключены в тефлоновые держатели. Перед каждым экспериментом электрод сначала механически полировали наждачной бумагой разных марок (зернистостью до 1200), а затем подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне в течение 2 мин с последующим ополаскиванием в бидистиллированной воде. Использовали H₂SO₄ и HCl «х.ч.», а для зловонных растворов – бидистиллированную воду. Как сообщалось ранее, 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазол 5 [29] был синтезирован и исследован для электрохимических измерений с использованием классической трехэлектродной ячейки [36]. С помощью насыщенного каломельного электрода (SCE) измеряли величины потенциала меди, которые показали, что 2-ТАТ 5 является эффективным ИК меди в 1 M HCl и 0,5 M H₂SO₄ [36]. Кроме того, результаты поляризации меди показали, что 2-ТАТ 5 является ИК катодного в 1 М HCl и в 0,5 М H₂SO₄ смешанного типа, причем эффективность ингибирования возрастает с увеличением $C_{\rm ин}$ 5 (Рисунок 3). Сообщалось, что добавка такого реагента, как 5 увеличивает энергию активации коррозии в 1 М НС1, оказывая при этом минимальное влияние на энергию активации в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Новая серия замещенных N-фенилмеркапто-1,2,4-триазолов 21–24 (Рисунок 10) [37] была разработана и внедрена на практике благодаря их эффективности ингибирования коррозии (Z,%). Все испытанные триазолы 21–24 оказались мощными ИК коррозии в растворах до 3 N как HCl, так и H_2SO_4 . Величина Z, % для ИК была пропорциональна его $C_{\text{ин}}$, и большую роль в ней играла адсорбция на поверхности металла. Эти ИК пленкообразующего (т.е. адсорбционного) типа [37], для которых изотерма адсорбции описывается уравнением Темкина. В растворе 1 N H_2SO_4 для 22, 23 и 24 производных существенно не менялись с повышением температуры, тогда как для 21 производного она возрастала. Наоборот, всех производных 21–24 увеличивалась с повышением температуры при использовании в качестве среды 1 N раствора HCl. Для всех исследованных ИК 21–24 в 1 N растворе H_2SO_4 произошел

небольшой сдвиг величины Z, %. Увеличение продолжительности погружения также вызывало небольшой сдвиг для всех тестируемых материалов 21-24 в 1,0 N растворе H_2SO_4 , но триазол 23 оказался единственным производным, продемонстрировавшим увеличение Z, % в растворе 1,0 N HCl.

Рисунок 10. Строение N-фенилмеркапто-1,2,4-триазолов 21–24 [37].

С другой стороны, два 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазольных соединения, несущих бензамидную связь и сложноэфирные функциональные группы, МВРТА 25 и МВТТА 26, были синтезированы в соответствии с описанной методикой [38] (Рисунок 11). Оценка синтезированных триазольных систем 25 и 26 против коррозии мягкой стали в 1 М кислом растворе H_2SO_4 при различных $C_{\rm ин}$ с учетом изотермы Ленгмюра и отрицательного знака

 $\Delta G_{
m ads}^0$ показало, что изучаемые соединения самопроизвольно адсорбируются на поверхности стали, что было подтверждено и методом СЭМ.

Исследование подтвердило явную эффективность их ингибирования коррозии за счет их смешанного действия, которое, вероятно, связано с их адсорбцией на поверхности мягкой стали и увеличением сопротивления переносу заряда ($R_{\rm ct}$). В исследование также были включены эффекты потери массы, СЭИ и потенциодинамической поляризации того же электрода. Адсорбция таких соединений была подтверждена теоретическими расчётами, и сообщалось, что моделирование полностью согласуется с экспериментальной величиной Z, % [39].

Рисунок 11. Строение производных 2-бензамидо-1,2,3-триазолацетата 25 и 26 [39].

Два основания Шиффа на основе 1,2,4-триазола 28 и 29 (Рисунок 12), полученные из 4-амино-4H1,2,4-триазол-3,5-диметанола (27) в качестве исходного материала,

были эффективно сконструированы и синтезированѕ для дальнейшего ингибирования коррозии меди в аэрированной $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ [40]. Результаты показали, что такие каркасы действуют как хорошие ИК смешанного типа, но только при высоких $C_{\text{ин}}$, а их эффективность снижается при 300 K при более длительных периодах воздействия. Ингибирование происходило за счет их адсорбции на поверхности металла и блокирования реакционных центров. Все эти данные были подтверждены теоретическим моделированием, которое показало, что триазол 29 имеет больший контакт с металлической медью в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, чем производные 27 и 28, что, скорее всего, связано с наличием в его структуре в качестве заместителя диметанола [40].

Рисунок 12. Строение производных 1,2,4-триазол-3,5-диметанола 27–29 [39].

4. Ингибирование коррозии производными триазола в среде Н₃РО₄

В [39] сообщалось об ингибирующих свойствах синтезированных производных 3,5-бис(дизамещенных)-4-амино-1,2,4-триазола 30 и 31 по отношению к коррозии мягкой стали в 2 М Н₃РО₄ (Рисунок 13). Результаты экспериментов показали высокую эффективность ингибирования, которая увеличивалась с ростом $C_{\text{ин}}$ и снижается с повышением температуры. ИК 31 оказался более эффективным, чем его аналог – аминотриазол 30. Кроме того, результаты потенциодинамической поляризации стали показали, что каркасы 30 и 31 препятствуют процессам растворения металлов и выделения водород. Это указывает на то, что исследованные соединения являются ИК смешанного типа, включающие как физическую адсорбцию, так и хемосорбцию в 2 М растворе Н₃РО₄, а изотерма их адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Расчеты DFT согласуются с опубликованными результатами [41].

Рисунок 13. Строение производных 5-бис(дизамещенных)-4-амино-1,2,4-триазола 30 и 31 [39].

Ингибирующее поведение 3-меркапто-1,2,4-триазола (МТ) (32) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) (33) в отношении меди в растворе 0,5 М Н₃РО₄ изучали методом измерения потерь массы образцов [42]. Кроме того, гравиметрические анализы были применены для количественной оценки экспериментальных характеристик триазолов МТ 32 и БТА 33. На рисунке 14 показано, что БТА является лучшим ингибитором, чем триазол 32. Хотя квантово-химические исследования на основе DFT и MP2 дают дополнительные результаты, первый имеет несколько преимуществ и, вероятно, больше подходит для практического использования. Электрохимический потенциал, молекулярная мягкость, перенос заряда и индуцированный заряд на поверхности металла – вот некоторые из измеренных параметров, которые имеют тесную связь с результатами испытаний гетероциклических каркасов, исследованных здесь [42].

$$HN-N$$
 SH
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

Рисунок 14. Строение 3-меркапто-1,2,4-триазола (МТ) (32) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) (33) [42].

5. Ингибирование коррозии производными триазола в средах HNO₃.

Поскольку продолжение предыдущего исследования было сосредоточено на ингибирующем поведении триазола (МТ) 32 и бензотриазола (БТА) 33 в отношении меди в 0,5 М $\rm H_3PO_4$, те же реагенты 32 и 33 были протестированы в среде $\rm HNO_3$. Производные 3-арилазо-1,2,4-триазола (AATR) 34–36 (Рисунок 15) были разработаны для оценки их эффективности в предотвращении коррозии меди в агрессивных растворах $\rm HNO_3$ с использованием метода разбавления (от $\rm 5 \cdot 10^{-4}$ до $\rm 1 \cdot 10^{-5}$ М в 0,5 М $\rm HNO_3$) и раствор свободной кислоты в качестве контрольного раствора.

Рисунок 15. Структура производных 3-арилазо-1,2,4-триазола (AATR) 34–36 [43].

Результаты экспериментов показали, что синтезированные триазолы 34-36 проявляют выдающуюся активность в ингибировании коррозии железа в аэрированных средах 0.5 M HNO₃ ($36 \approx 35 > 34$), которое увеличивалось с ростом $C_{\text{ин}}$ и

уменьшалось с повышением температуры в соответствии с модифицированной моделью изотермической адсорбции Ленгмюра и термодинамической/кинетической моделью адсорбции Эль-Авади. Потенциодинамические поляризационные кривые показали, что вещества 34—36 действуют как ИК смешанного типа. В то время как кинетические параметры термодинамической адсорбции и активации ($K_{\rm ads}$, $\Delta G_{\rm ads}^0$, $E_{\rm a}$, $\Delta H_{\rm a}^0$ and $\Delta S_{\rm a}^0$) показали, что в процесс адсорбции имеют место как физическая адсорбция, так и хемосорбция.

Способность производных 3-арилазо-1,2,4-триазола (AATR) 34–36 ингибировать коррозию меди была исследована, а с помощью квантово-химических метода DFT, проводились расчеты, которые обнаружили, что в обоих случаях может быть создана связь между факторами, отражающими электронную структуру ИК. Установление хелатирования меди между Cu²⁺ и комплексом AATRs [Cu(II)–AATR] в таких средах (HNO₃) подтверждено экспериментами по циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии. Расчеты показали, что ИК 34–36 адсорбируются на поверхности меди в соответствующем порядке 36>35>34, соответствующего и результатам коррозионного эксперимента [43].

В настоящее время все большее внимание уделяется использованию новых синтезированных триазольных соединений в качестве ингибиторов коррозии. Процентное ингибирование 1-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)этанона (МФТЭ) достигало 95,10% при концентрации 0,5 мМ и 303 К. Ингибирующее действие объясняется наличием как атомов азота, так и кислорода, а также бензольного и триазольного колец, соединенных одинарной углерод-азотной связью, и α , β -ненасыщенного карбонила в сопряжении с триазольными кольцами [44]. В своих обзорах Ю.И. Кузнецов резюмировал использование триазолов, как класса многофункциональных ингибиторов коррозии [45, 46].

6. Ингибирование коррозии производными триазола в NaCl и щелочных средах.

Производные триазола с различными заместителями также исследовались на предмет их ингибиторной активности в щелочных средах. Так, незамещенный-1,2,4-триазол (ТА), 3-амино-1,2,4-триазол (АТА) (6) и 5-амино-3-меркапто-1,2, В качестве ИК медно-никелевого сплава CuNi 90/10 в концентрации 3,5 масс. % раствора NaCl использовали 4-триазол (АМТА) (37) и продемонстрировали превосходную способность ингибировать коррозию на поверхности медно-никелевого сплава его физической адсорбцией. В исследованных диапазонах концентраций (Рисунок 16) наиболее эффективным химическим веществом оказался 5-амино-3-меркапто-1,2,4-триазол (37); достигнутая величина Z составила более 98% при $C_{\text{ин}} > 10^{-3}$ M [47]. Всякий раз, когда речь идет об использовании производных триазола в качестве ИК медных сплавов в моделируемой морской воде, имеется обширная литература. Например, синтезированный 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиол (АТТ) (37) был исследован при ингибировании коррозии сплава 60Cu-40Zn в водном растворе, содержащем

3% NaCl, моделирующего морскую воду. Результаты экспериментальной поляризационной кривой подтвердили возможность использования такого материала в качестве хороших ингибиторов, поскольку он действовал как смешанный ингибитор, при этом эффективность ингибирования достигает значения 97% (1 мМ).

Рисунок 16. Структура 1,2,4-триазола, 3-амино-1,2,4-триазола (6) и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (37)

Результаты метода СЭИ показали, что $C_{\rm ин}$ влияют на величину сопротивления переносу заряда, в результате чего эффективность ингибирования увеличивается и достигает максимального значения 99% в присутствии 1 мМ АТТ [48]. Испытанный АТТ 37 также продемонстрировал высокое ингибирующее действие на коррозию меди в аэрированном хлоридно-кислом травильном растворе (0,5 М НС1) [49].С другой потенциодинамической стороны, основе процедур поляризации электрохимического импеданса был использован синтезированный 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (МАМТ) (38) (Рисунок 17). для предотвращения коррозии SiC(p) композита 6061/Al-15(o6.%) В $0,5 \, \mathrm{M}$ NaOH [50]. Эффективность использованного ингибитора 38 не превышала 70% при 50 ррт.

Рисунок 17. Структура 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (МАМТ) 38.

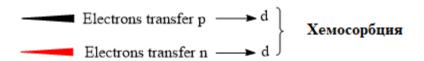
Новый каркас под названием 3,4′-би-1,2,4-триазол (bTA) (39) был создан и оценен на способность к противокоррозионной защите (Рисунок 18). Результаты экспериментов показали, что БТА 39 является эффективным ИК меди в нейтральных водных растворах хлорида натрия. Кроме того, анализ поляризационных подтвердил, что бТА действует как ИК смешанного типа и обладает высокой эффективностью [51].

39

Рисунок 18. Структура 3,4′-би-1,2,4-триазола (бТА) (39).

7. Механизм защитного действия производных триазола

Механизм ингибирующего действия триазолов обычно рассматривают через наличие трех атомов азота, а также π -связей, а также наличие различных заместителей и функциональных групп, усиливающих или ослабляющих взаимодействие ингибитора с d-орбиталями металлов. Рисунок 19 иллюстрирует возможные взаимодействия с участием координационных связей и/или взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Обзор литературы показывает, что производные триазола могут образовывать комплексы с ионами металлов на поверхности и, следовательно, защищать материалы от агрессивного воздействия [52–57].



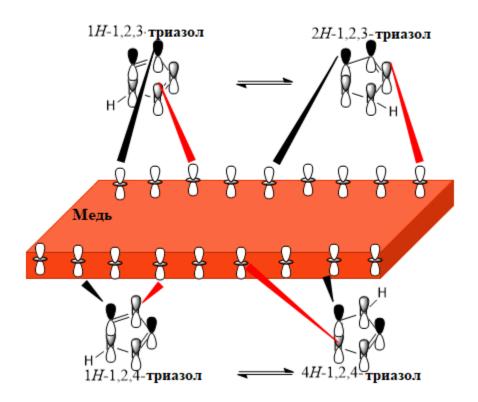


Рисунок 19. Предположение о взаимодействии 1,2,3- и 1,2,4-триазолов.

Заключение

В обзоре мы подчеркиваем важность использования триазольных соединений в качестве органических ИК для замедления/остановки коррозии различных металлических материалов в агрессивных средах. Молекулярная структура триазольных соединений играет доминирующую роль во взаимодействии ИК с поверхностью металла. Богатая электронами ароматичность π -системы и гетероатомы (N, O, S...) способствуют образованию адсорбционной пленки, которая играет роль барьера против прибытия ионов или молекул, таких как H^+ , O_2 , разрушающих металлы.

Литература

- 1. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel and F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.*, 2002, 44, no. 3, 573–588. doi: 10.1016/S0010-938X(01)00075-0
- 2. Y.G. Avdeev, Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 760–798. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1
- 3. H.H. Hassan, E. Abdelghani and M.A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives. Part I. Polarization and EIS studies, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 22, 6359–6366. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.046
- 4. E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin and Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, no. 7, 1437–1443.
- 5. K.R. Ansari, M.A. Quraishi and A. Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 2014, **79**, 5–15. doi: 10.1016/J.CORSCI.2013.10.009
- 6.K.F. Khaled, Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 9, 3484–3492. doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.030
- 7. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, no. 4, 657–672. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-4-12
- 8. K.F. Khaled, Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 9, 3484–3492. doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.030
- 9. S. Maddila, R. Pagadala and S. Jonnalagadda, 1,2,4-Triazoles: A Review of Synthetic Approaches and the Biological Activity, *Lett. Org. Chem.*, 2013, **10**, no. 10, 693–714.
- 10. L.P. Guan, Q.H. Jin, G.R. Tian, K.Y. Chai and Z.S. Quan, Synthesis of some quinoline2(1H)-one and 1,2,4-triazolo[4,3-a] quinoline derivatives as potent anticonvulsants, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2007, **10**, no. 3, 254–262.
- 11. R. Gujjar, A. Marwaha, F.El Mazouni, J.K. White, K.L. White, S. Creason, D.M. Shackleford, J. Baldwin, W.N. Charman, F.S. Buckner, S. Charman, P.K. Rathod and M.A. Phillips, Identification of a metabolically stable triazolopyrimidine-based dihydroorotate dehydrogenase inhibitor with antimalarial activity in mice, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, no. 7, 1864–1872. doi: 10.1021/jm801343r
- 12. M. Chen, S. Lu, G. Yuan, S. Yang and X. Du, Synthesis and Antibacterial Activity of some Heterocyclic β-Enamino Ester Derivatives with 1,2,3-triazole, *Heterocycl. Commun.*, 2000, **6**, no. 5, 421–426. doi: 10.1515/HC.2000.6.5.421

- 13. Y.A. Al-Soud, M.N. Al-Dweri and N.A. Al-Masoudi, Synthesis, antitumor and antiviral properties of some 1,2,4-triazole derivatives, *Il Farmaco*, 2004, **59**, no. 10, 775–783.
- 14. M. Ur-Rahman, Y. Mohammad, K.M. Fazili, K.A. Bhat and T. Ara, Synthesis and biological evaluation of novel 3-O-tethered triazoles of diosgenin as potent antiproliferative agents, *Steroids*, 2017, **118**, 1–8. doi: 10.1016/j.steroids
- 15. M. Huang, Z. Deng, J. Tian and T. Liu, Synthesis and biological evaluation of salinomycin triazole analogues as anticancer agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **127**, 900–908. doi: 10.1016/j.ejmech.2016.10.067
- 16. K. Karrouchi, L. Chemlal, J. Taoufik, Y. Cherrah, S. Radi, M.El Abbes Faouzi and M. Ansar, Synthesis, antioxidant and analgesic activities of Schiff bases of 4-amino1,2,4-triazole derivatives containing a pyrazole moiety, *Ann. Pharm. Fr.*, 2016, **74**, no. 6, 431–438. doi: 10.1016/j.pharma.2016.03.005
- 17. C. Lass-Flörl, Triazole antifungal agents in invasive fungal infections: a comparative review, *Drugs*, 2011, **71**, no. 18, 2405–2419.
- 18. S. Balabadra, M. Kotni, V. Manga, A.D. Allanki, R. Prasad and P.S. Sijwali, Synthesis and evaluation of naphthyl bearing 1,2,3-triazole analogs as antiplasmodial agents, cytotoxicity and docking studies, *Bioorg. Med. Chem.*, 2017, **25**, no. 1, 221–232. doi: 10.1016/j.bmc.2016.10.029
- 19. P. Khaligh, P. Salehi, M. Bararjanian, A. Aliahmadi, H.R. Khavasi and S.N. Ebrahimi, Synthesis and in Vitro Antibacterial Evaluation of Novel 4-Substituted 1-Menthyl-1,2,3-triazoles, *Himalayan Chem. Pharm. Bull.*, 2016, **64**, no. 11, 1589–1596.
- 20. T. Lee, M. Cho, S.Y. Ko, H.J. Youn, D.J. Baek, W.J. Cho, C.Y. Kang and S. Kim, Synthesis and evaluation of 1,2,3-triazole containing analogues of the immunostimulant α-GalCer, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, no. 3, 585–589. doi: 10.1021/jm061243q
- 21. G. Wang, Z. Peng, J. Wang, X. Li and J. Li, Synthesis, in vitro evaluation and molecular docking studies of novel triazine-triazole derivatives as potential α-glucosidase inhibitors, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **125**, 423–429. doi: 10.1016/j.ejmech.2016.09.067
- 22. P. Martins, J. Jesus, S.A. Santos, L.R. Raposo, C.R. Rodrigues, P.V. Baptista and A.R. Fernandes, Heterocyclic Anticancer Compounds: Recent Advances and the Paradigm Shift towards the Use of Nanomedicine's Tool Box, *Molecules*, 2015, **20**, no. 9, 16852–16891. doi: 10.3390/molecules200916852
- 23. I. Pibri and S. Buscemi, A Recent Portrait of Bioactive Triazoles, *Curr. Bioact. Compd.*, 2010, **6**, no. 4, 208–242. doi: 10.2174/157340710793237281
- 24. D.J. Harding, An Overview of Spin Crossover Nanoparticles, *Novel Magn. Nanostruct.*, 2018, 401–426. doi: 10.1016/B978-0-12-813594-5.00012-6
- 25. A.R. Katritzky, P. Lue and K. Yannakopoulou, Side-chain elaboration with methyl iodide under lithiation conditions of α-benzotriazolylmethyl 1,2,4-triazole derivatives containing activated methylene groups have also been reported, *Tetrahedron*, 1990, **46**, no. 2, 641–648.

- 26. I. Merimi, R. Benkaddour, H. Lgaz, N. Rezki, M. Messali, F. Jeffali, H. Oudda and B. Hammouti, Insights into corrosion inhibition behavior of a triazole derivative for mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Today: Proc.*, 2019, **13**, 1008–1022. doi: 10.1016/J.MATPR.2019.04.066
- 27. I. Merimi, Y.El Ouadi, K.R. Ansari, H. Oudda, B. Hammouti, M.A. Quraishi, F. Faleh Al-blewi, N. Rezki, M.R. Aouad and M. Messali, Adsorption and Corrosion Inhibition of Mild Steel by ((Z)-4-((2,4-dihydroxybenzylidene)amino)-5-methy-2,4 dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione) in 1M HCl: Experimental and Computational Study, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2017, **9**, no. 5, 640–659.
- 28. I. Merimi, Y.EL Ouadi, R. Benkaddour, H. Lgaz, M. Messali, F. Jeffali and B. Hammouti, Improving corrosion inhibition potentials using two triazole derivatives for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical studies, *Mater. Today: Proc.*, 2019, **13**, no. 3, 920–930. doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.056
- 29. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel and J.C. Hornez, The Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by a New Triazole Derivative, *Corros. Sci.*, 1999, **41**, 789–803.
- 30. S. EL Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi and S. Kertit, Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds, *Ann. Chim. Sci. Matér.*, 2002, **27**, no. 4, 63–72.
- 31. H.L. Wang, R.B. Liu and J. Xin, Inhibiting effects of some mercaptotriazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0M HCl medium, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 2455–2466. doi: 10.1016/j.corsci.2004.01.023
- 32. M.A. Quraishi, S. Ahmad and M.Q. Ansari, Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid, *Br. Corros. J.*, 1997, **32**, 297–300. doi: 10.1179/000705997798129223
- 33. F. Xu and B. Hou, Triazole derivatives ascorrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Acta Metall. Sin.* (Engl. Lett.), 2009, **22**, no. 4, 247–254. doi: 10.1016/S1006-7191(08)60096-4
- 34. Y. Qiang, S. Zhang, Q. Xiang, B. Tan, W. Li, S. Chen and L. Guo, Halogeno-substituted indazoles against copper corrosion in industrial pickling process: a combined electrochemical, morphological and theoretical approach, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 38860–38871. doi: 10.1039/C8RA08238C
- 35. G.O. Resende, S.F. Teixeira, I.F. Figueiredo, A.A. Godoy, D.J.F. Lougon, B.A. Cotrim, and F.C. Souza, Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives and Its Evaluation as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel, *Int. J. Electrochem.*, 2019, doi: 10.1155/2019/6759478
- 36. Y.M. Tang, Y. Chen, W.Z. Yang, X.S. Yin, Y. Liu and J.T. Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2010, **57**, 227–233. doi: 10.1108/00035591011075850
- 37. M.A. Quraishi and R. Sardar, Aromatic Triazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environments, *Corrosion*, 2002, **58**, no. 9, 748–755. doi: <u>10.5006/1.3277657</u>

- 38. I. Fichtali, W. Laaboudi, E.M.El Hadrami, F.El Aroussi, A. Ben-Tama, M. Benlemlih and S.E. Stiriba, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel benzophenone derived 1,2,3-triazoles, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, **7**, no. 5, 1633–1641.
- 39. I. Elazhary, M.R. Laamari, A. Boutouil, L. Bahsis, M.El Haddad, H. Anane and S.E. Stiriba, Comparative study of 1,2,3-triazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in sulphuric acid solution, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2019, **66**, 544–555. doi: 10.1108/acmm-10-2018-2018
- 40. S. John, J. Joy, M. Prajila and A. Joseph, Electrochemical, quantum chemical, and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5-di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H₂SO₄, *Mater. Corros.*, 2011, **62**, no. 11, 1031–1041. doi: 10.1002/maco.201005938
- 41. M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emran, I. Bahadur, B. Hammouti and F. Bentiss, Anti-corrosive properties of 4-amino-3,5-bis(disubstituted)-1,2,4-triazole derivatives on mild steel corrosion in 2 M H₃PO₄ solution: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.*, 2016, **216**, 874–886. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.093
- 42. M. Lashgari, M.R. Arshadi and M. Biglar, Comparative Studies of Some Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors of Copper in Phosphoric Acid Media, *Chem. Eng. Commun.*, 2010, **197**, no. 10, 1303–1314. doi: 10.1080/00986441003622887
- 43. L.H. Madkour, S. Kaya and I.B. Obot, Computational, Monte Carlo simulation and experimental studies of some arylazotriazoles (AATR) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Liq.*, 2018, **260**, 351–374. doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.055
- 44. Q.A. Jawad, A.Q. Hameed, M.K. Abood, A.A. Al-Amiery, L.M. Shaker, A.A.H. Kadhum and M.S. Takriff, Synthesis and comparative study of novel triazole derived as corrosion inhibitor of mild steel in HCl medium complemented with DFT calculations, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 688–705. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-19
- 45. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part II. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Iron and steels, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 3, 780–811. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-1
- 46. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-1
- 47. B. Jiang, S.L. Jiang, X. Liu, A.L. Ma and Y.G. Zheng, Corrosion Inhibition Performance of Triazole Derivatives on Copper-Nickel Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, **24**, no. 12, 4797–4808. doi: 10.1007/s11665-015-1759-8

- 48. M. Damej, D. Chebabe, S. Abbout, H. Erramli, A. Oubair and N. Hajjaji, Corrosion inhibition of brass 60Cu–40Zn in 3% NaCl solution by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Heliyon*, 2020, **6**, no. 6, e04026. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04026
- 49. El-S.M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **306**, no. 1, 96–104. doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.029
- 50. P.D.R. Kumari, J. Nayak and A.N. Shetty, 3-Methyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole as corrosion inhibitor for 6061/Al-15(vol-%) SiC(p) composite in 0.5 M sodium hydroxide solution, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2011, **2**, no. 4, 387–402.
- 51. A.Al Maofari, G. Ezznaydy, Y. Idouli, F. Guédira, S. Zaydoun, N. Labjar and S.El Hajjaji, Inhibitive action of 3,4'-bi-1,2,4-Triazole on the corrosion of copper in NaCl 3% solution, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, **5**, no. 1, 2081–2085.
- 52. L.H. Madkour, S. Kaya and I.B. Obot, Computational, Monte Carlo simulation and experimental studies of some arylazotriazoles (AATR) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Liq.*, 2018, **260**, 351–374. doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.055
- 53. M.D. Plotnikova, A.D. Solovyev, A.B. Shein, A.N. Bakiev and A.S. Sofronov, New inhibitors based on substituted 1,2,4-triazoles for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1230–1244. doi: 10.17675/2305-6894-2021-10-3-23
- 54. A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Salghi, H. Zarrok, C. Jama and F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole for protection of copper in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, no. 7, 5997–6011.
- 55. A.S. Fouda, M.A. El-Morsi, M. Gaber and M. Fakeeh, A comparative study of the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by 1-[(5-mercapto-1H-1,2,4-triazole-3-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol (HL) and its manganese complex, *Chem. Data Collect.*, 2020, **28**, 100479. doi: 10.1016/j.cdc.2020.100479
- 56. S.El Issami, L. Bazzi, A. Benlhachemi, R. Salghi, B. Hammouti and S. Kertit, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigm. Resin Technol.*, 2007, **36**, no. 3, 161–168. doi: 10.1108/03699420710749027
- 57. B. El Ibrahimi, A. Soumoue, A. Jmiai, H. Bourzi, R. Oukhrib, K. El Mouaden, S. El Issami and L. Bazzi, Computational study of some triazole derivatives (un- and protonated forms) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1125**, 93–102. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.06.057

Metal Corrosion Inhibition by Triazoles: A Review

I. Merimi,¹ A. Bitari,² Y. Kaddouri,¹ N. Rezki,³ M. Mounir,¹ R. Touzani,¹ B. Hammouti^{1,4}

¹LCAE, Fac Sci, University Mohammed Premier, B.P. 724, 60000 Oujda Morocco ² Laboratory of Bioresources, Biotechnologies, Ethnopharmacology and Health, Department of Biology, Faculty of Sciences, University Mohammed Premier, Oujda, Morocco

³ Chemistry Department Taibah University Al Madinah Munawarah P.O.Box 30002 Saudi Arabia

⁴Centre de Recherche (CREHEIO), Ecoles des Hautes Etudes d'Ingénuirie, EHEI, 60000 Oujda, Morocco

*E-mail: <u>b1.hammouti@ump.ac.ma</u>

Abstract

Metal corrosion and the prospect of inhibiting this process have received much interest to society and scientific research. The annual global cost of corrosion is \$2.5 trillion, equivalent to roughly 3.4% of the world's gross domestic product. Implementing corrosion prevention best practices could result in global savings of 15–35% of that cost. Great numbers of research were documented and dedicated on the triazole nucleus as fascinating corrosion inhibitors of various metals in hostile media, owing to their unique electronic structure possessing conjugated π and unshared pairs of electrons on the nitrogen atoms facilitates their adsorption on the metal surface. Thus, the physical and chemical interactions occurring between the active centers of triazoles and d-orbitals of metallic materials occurred to form a film on the surface. The nature of inhibitor activity is disclosed through polarization studies (cathodic, anodic or mixed-type). The range of various substituents on the triazole ring offers a vast array of inhibitory effects. Temperature and inhibitor concentration effects must also be regarded when evaluating the corrosion activation and adsorption parameters supported further by the quantum chemical parameters such as DFT and molecular dynamics simulations. In this review, we looked through several instances of the use of distinct substituted triazole nucleus as significant corrosion inhibitors for different metals in various aggressive media.

Keywords: corrosion, inhibition, metals, triazoles, DFT, simulation.