

УДК 620.197.3

АДСОРБЦИОННОЕ И ПАССИВАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДНОГО СПЛАВА КОМПЛЕКСАМИ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ

Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина*

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4

E-mail: agafonkina@inbox.ru

Аннотация

В работе исследованы адсорбционные и защитные свойства терафталата-натриевой соли 4,5-октакарбоксифталоцианина на поверхности медного сплава МНЖ5–1 в нейтральном боратном буферном растворе. Терафталат подавляет активное анодное растворение сплава МНЖ5–1 в 0,01 М хлоридном буфере pH 7,40. Защитный эффект увеличивается при $C_{\text{ин}} = 1,2$ мкмоль/л с 0,18 В до 0,35 В при 25 мкмоль/л. Энергия адсорбции ($-\Delta G_{a,\text{max}}^0$) терафталата на поверхности сплава МНЖ5–1 при $E=0,0$ В равна 78,8 кДж/моль. Такое значение указывает на хемосорбцию ингибитора на поверхности электрод, которая происходит за счет атомов кислорода карбоксильных групп. Толщины адсорбированного слоя, определенные методами эллипсометрии $\approx 0,3$ нм, что указывает на плоское расположение терафталата на поверхности.

Ключевые слова: медный сплав, МНЖ5–1, натриевая соль 4,5 - октакарбоксифталоцианина, адсорбция, изотерма Тёмкина, эллипсометрия

Поступила в редакцию 16.10.2023 г. После доработки 16.10.2023 г.; Принята к публикации 16.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-89-100](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-89-100)

Введение

В настоящее время нет такой области современной науки, в которой возможности применения свойств фталоцианинов (ФЦ) не были бы исследованы. Об этом свидетельствует огромное количество публикаций и обзоров [1–3].

ФЦ—это структурные производные порфиринов, широко распространённые в природе пигментов (гемин крови, хлорофилл растений и др.). Молекула ФЦ имеет пять контуров сопряжения, при этом конденсированные бензольные кольца усиливают делокализацию π -электронов внутреннего тетразапорфинового

макроцикла, что обуславливает их интенсивную окраску в видимой области спектра. Благодаря чему эти гетероциклические ароматические соединения используются в качестве красящих материалов и пигментов [4–5].

В последнее время область применения ФЦ сильно расширилась в связи с открытием у них оптических и электрических свойств, а также термической устойчивости [6]. Для улучшения электрической, оптической и термической стабильности более 70 различных ионов металлов могут быть введены в центральную полость ФЦ [4, 7]. ФЦ могут применяться не только как датчики газа и солнечные элементы [8], но и как фотокатализаторы и фотосенсибилизаторы [9].

Возможность применения макроциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии (ИК) металлов за последние десятилетия также многократно подтверждалась [10–27]. Благодаря объемному размеру молекулы ФЦ их комплексы с катионами металла могут эффективно препятствовать доступу агрессивных ионов и кислорода к поверхности металла. В большинстве случаев молекулы ФЦ адсорбируются параллельно плоскости подложки [28–30].

Например, cobalt (II) octaethylporphyrin и 2H-octaethylporphyrin адсорбируются плоско на поверхности Ag (111) [28]. Методами РФЭС и сканирующей туннельной микроскопии выявили изменения степени окисления иона Co и появление нового валентного состояния при его адсорбции. Эти эффекты были объяснены ковалентным взаимодействием иона Co с серебряной подложкой.

Хемосорбционное взаимодействие порфирина Co(II) с медью происходит за счет сильной связи π -электронов в ароматической структуре порфирина и перекрывании d -орбиталей иона Co(II) с поверхностными ионами [13]. Благодаря этому процессу безметалльные порфирины и их металлокомплексы находят применение в качестве ИК металлов в кислых [10, 11] и нейтральных [12–17, 19, 31] средах.

Ранее нами изучался 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX натриевая соль (депоколин) [19]. На меди и медном сплаве в хлоридном растворе были изучены его пассивирующие и защитные свойства в боратном буфере pH 7,40 с содержанием 0,01 М NaCl. Потенциал локальной депассивации ($E_{\text{пр}}$) определяли по резкому возрастанию тока на поляризационной кривой с дальнейшим визуальным выявлением питтинга на электроде. Погрешность в определении $E_{\text{пр}}$ составляет не более 0,02 В.

Показано, что уже при концентрации $C_{\text{инг}}=0,25$ ммоль/л плотность тока пассивации меди уменьшается в 90 раз по сравнению с фоновым раствором. Значения защитного эффекта ΔE описываются уравнением

$$\Delta E = E_{\text{пр}}^{\text{инг}} - E_{\text{пр}}^{\text{фон}},$$

где верхние индексы относятся к раствору с ингибитором и без него. Для $C_{\text{инг}}=2$ ммоль/л ΔE меди в хлоридном растворе достигает 0,16 В.

Для защиты сплава необходимы еще меньшие концентрации: при $C_{\text{инг}}=2,5$ ммоль/л первый максимум плотности тока пассивации уменьшается. Самопроизвольный переход в пассивное состояние наблюдается при $C_{\text{инг}} \geq 0,15$ ммоль/л. Изучение адсорбции депоколина на окисленной поверхности меди и сплаве МНЖ5–1 доказало хемосорбционный характер его взаимодействия с металлической подложкой. Методом РФЭС выявлено, что его связь с поверхностью меди или сплава происходит через карбоксильные группы депоколина, а порфириновый цикл не участвует в этом взаимодействии.

Эти исследования продолжаются в настоящей работе. В качестве ИК медного сплава МНЖ5–1 в нейтральном растворе исследовался терафтал - натриевая соль 4,5-октакарбоксифталоцианина.

Методика эксперимента

Работа проводилась на электродах из сплава МНЖ5–1 (ГОСТ 492–2006). В состав этого материала входит до 93,7% меди, железо (1,4%), мышьяк (0,01%), никель и кобальт (6,5%), сера (0,01%), свинец (0,005%), висмут (0,002%), цинк (0,5%), углерод (0,03%), олово (0,1%), кремний (0,15%), марганец (0,8%).

Строение молекулы терафтала представлено на рисунке 1.

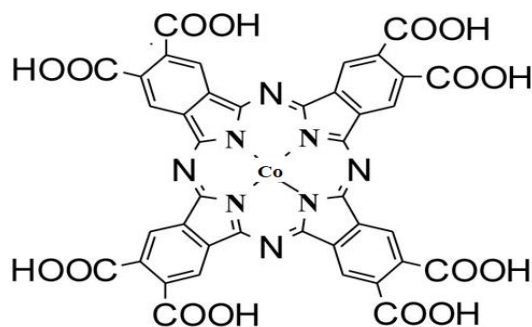


Рисунок 1. Структурная формула терафтала.

Поляризационные кривые сплава МНЖ5–1 снимали со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с в боратном буферном растворе pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате “IPC-PRO MF” (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 360–1000 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, а затем пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

После удаления воздушно образованной плёнки оксидов меди выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E=0,60$ В потенциостат

отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ и вводили ИК. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося после адсорбции на электроде, снимали поляризационные кривые. Определялся потенциал локальной депассивации медного сплава $E_{\text{пр}}$.

В адсорбционных измерениях использовали очень разбавленные растворы терафала с $C_{\text{инг}}=10^{-4}...10^{-9}$ М, а для электрохимических и коррозионных исследований был приготовлен концентрат $C_{\text{инг}}=0,001$ М.

Эллипсометрические исследования на окисленной поверхности МНЖ5–1 проводили на ручном эллипсометре “RR 2000” в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциостатом потенциал электрода E и проводить измерения углов Δ и Ψ . Также, как и для электрохимических исследований при $E=-0,60$ В удаляли воздушно образованный оксид. А затем потенциал скачком смешали к $E=0,0$ В. Через 1,5–2 часа углы Δ и Ψ перестают меняться. Считаем, что оксид сформирован и на этой поверхности исследуем адсорбцию терафала.

Угол Δ пропорционален толщине адсорбционной пленки d . Для $d \leq 10$ нм справедливо соотношение:

$$(1) \quad d = -\alpha \delta \Delta = -\alpha (\Delta - \Delta_0),$$

где α –коэффициент пропорциональности, Δ_0 –относится к поверхности до добавления в раствор адсорбата и Δ –текущее значение этого угла. Обычно $\Delta_0 > \Delta$. Точность в определении угла сдвига фаз $\pm 0,05^\circ$.

Изотерму адсорбции терафала при $E=0,0$ В получали следующим образом. В ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями его концентрат. Таким образом, получали зависимость $(-\delta \Delta)$ от $\lg C_{\text{инг}}$. Для каждой концентрации угол Δ уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Определяли разность углов $(-\delta \Delta)$ по уравнению (1) для построения его зависимости от $C_{\text{инг}}$. Величина $C_{\text{инг}}$, при которой угол Δ перестает меняться после введения в раствор очередной порции терафала, соответствует формированию монослойного заполнения им поверхности электрода и $\Theta \rightarrow 1$. Экспериментальная зависимость изменения угла $(-\delta \Delta)$ от $\lg C_{\text{инг}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\lg C)$ и рассчитывается стандартная свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_a^0)$.

Адсорбция на окисленной поверхности меди замещенными БТА [32] и депоколина [19, 31] адекватно описывалась полным уравнением Темкина:

$$(2) \quad \Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1+B_{\text{max}}(C)}{1+B_{\text{min}}(C)}$$

где: f –фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; B_{max} и B_{min} –константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким

значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_a^0$) соотношением:

$$(3) \quad B_{\max, \min} = \exp[(-\Delta G_{a, \max, \min}^0) / RT]$$

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$), ($-\Delta G_{a, \min}^0$) коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику из работы [32]. Величину $\ln B$ определяли графически из пересечения касательной в области степени заполнения $\Theta = 0,50$ с осью $\ln C$. Из этой величины рассчитывали ($-\Delta G_{a, \max, \min}^0$) используя соотношение (3) [32]. Уравнение (2) адекватно описывает адсорбцию депоколина на сплаве МНЖ5–1 [19] или никеле [33], поэтому логично ожидать, что оно будет описывать адсорбцию на этих металлах и терафтала.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам электрохимических измерений, на анодной поляризационной кривой сплава МНЖ5–1 в нейтральном хлоридном буфере без добавления ИК наблюдается два пика анодного растворения, что согласуется с поведением меди в хлоридном растворе и объясняется образованием хлорида Cu(I) CuCl и куприта меди Cu_2O при $E = 0,15$ В и дальнейшим окислением этих состояний до оксида и гидроксида меди при достижении $E = 0,30$ В (рисунок 2). Плотности токов активного растворения составляют 23 и 4 мкА/см^2 , соответственно.

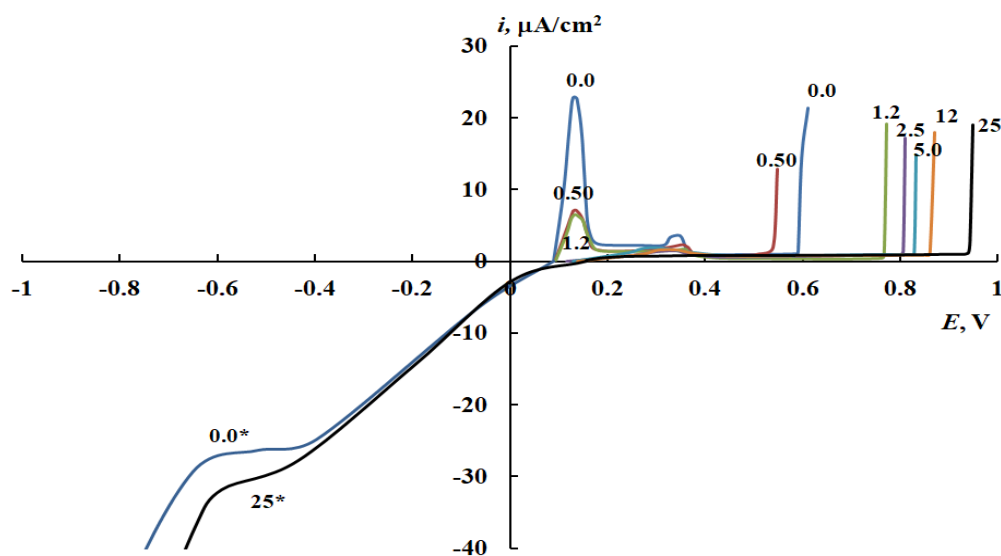


Рисунок 2. Анодные и катодные поляризационные кривые сплава МНЖ5–1 в боратном буферном растворе pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и терафтал, концентрация которого приведена рядом с каждой кривой в мкмоль/л.

Введение терафтала в рабочий раствор с достижением $C_{\text{инт}} = 0,5$ мкмоль/л снижает плотность тока первого пика в 3 раза, а второго пика в 2 раза, однако, влияния

на $E_{пр}$ относительно образца в растворе без добавления ИК не наблюдается. Дальнейшее увеличение $C_{инг}$ до 1,2 мкмоль/л сдвигает $E_{пр}$ на 0,18 В. $C_{инг} > 2,5$ мкмоль/л переводит сплав в устойчивое пассивное состояние, вероятно, за счет образования труднорастворимых комплексов на поверхности образца, а также экранирования поверхности большими по размеру макроциклическими молекулами. Максимальный защитный эффект $E = 0,35$ В наблюдается при $C_{инг} = 25$ мкмоль/л. Необходимо заметить, что при увеличении добавки терафтала происходит облагораживание $E_{кор}$. Этот потенциал сдвигается от 0,09 В, характерного для фона и низких $C_{инг}$ (до 1,2 мкмоль/л) до 0,16 В для $C_{инг} = 25$ мкмоль/л.

Как известно скорость любого электрохимического коррозионного процесса определяется скоростями двух сопряжённых реакций, идущих на поверхности металла: анодной и катодной. Согласно катодным поляризационным кривым введение в рабочий раствор терафтала в исследуемых концентрациях не оказывает значительного влияния на катодное поведение сплава в растворе. Исходя из полученных данных терафтал можно отнести к ингибиторам анодного типа, оказывающем влияние именно на анодное растворение сплава и вызывающего самопроизвольную его пассивацию в нейтральных растворах.

Как показано ранее в [32, 36], эффективность защиты поверхности медного электрода от действия хлорид-ионов напрямую связана с адсорбцией соединений класса азолов и карбоксилатов на нем. В связи с этим проводили исследование адсорбции терафтала на окисленной поверхности сплава МНЖ5–1 в нейтральном буферном растворе рН 7,4 в отсутствие хлорид-ионов.

На стабильной окисленной поверхности МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В при $\lg C = -12,45$ начинается адсорбция терафтала (рисунок 3(а)). При постепенном добавлении в ячейку соединения получаем изотерму его адсорбции.

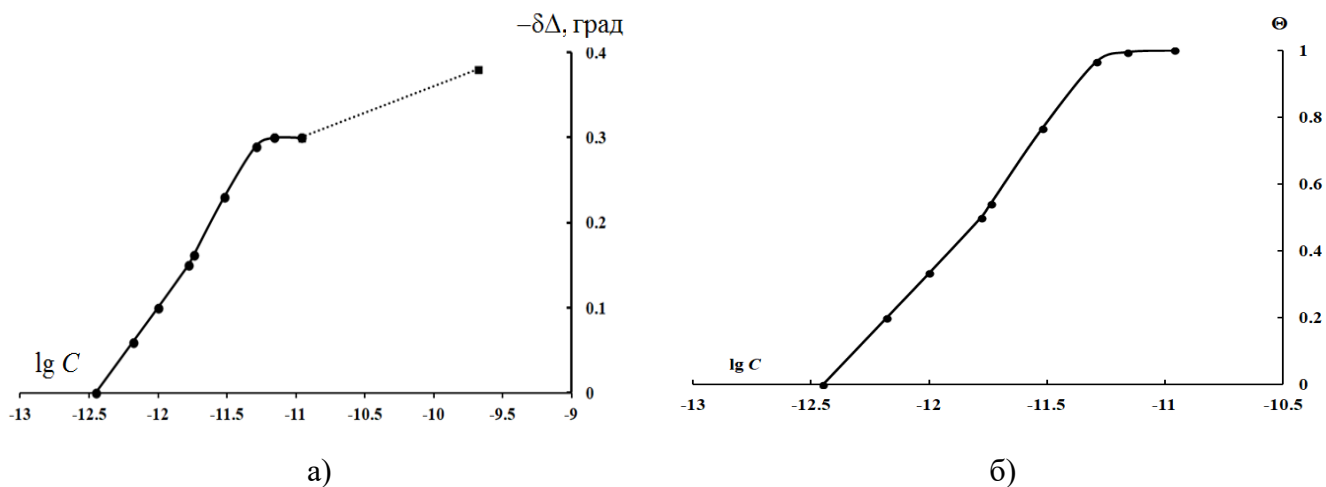


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ (а) и степени заполнения поверхности Θ (б) от $C_{инг}$ для терафтала на сплаве МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В в боратном буфере рН 7,40. Пунктиром указан рост комплексных соединений.

Для терафталата в интервале $\lg C = -11,3 \dots -9,68$ наблюдается устойчивое плато с постоянством угла сдвига фаз Δ . Это указывает на то, что поверхность электрода предельно заполнена ионами соединения и наблюдается формирование условного монослоя. При введении новой порции терафталата в раствор происходит рост величины $(-\delta\Delta)$. Этот участок кривой на рисунке 3 обозначен пунктирной линией. По-видимому, здесь происходит образование в приэлектродном слое комплексов Cu(I) с анионами терафталата, осаждающихся на электроде.

Расчет изотермы адсорбции терафталата на окисленной поверхности МНЖ5–1 (рисунок 3(б)) проводили по полной изотерме Темкина (уравнение (2)) и оказалось, что стандартная свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78,8$ кДж/моль и коэффициент $f = 2,2$. Существенно, что для адсорбции изученного ранее на этом сплаве депоколина – производного порфирина с двумя карбоксильными группами [19] величина $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78$ кДж/моль весьма близка к таковой для терафталата. В обоих случаях такие высокие величины $(-\Delta G_{a,max}^0)$ указывают на хемосорбционное взаимодействие кислорода карбоксильных групп с поверхностными катионами металла.

Из изменений Δ при адсорбции вещества (рисунок 3(а)) можно определить толщины образующегося монослоя терафталата на поверхности МНЖ5–1. При $E = 0,0$ В на электроде образуется оксидная пленка. Для монослоя терафталата на оксиде коэффициент $\alpha = 0,77$ нм/град. Из уравнения (1) получаем, что на окисленной поверхности МНЖ5–1 $d \approx 0,23 \pm 0,05$ нм. Сравнивая толщину формирующегося монослоя d и длину молекулы терафталата $l \approx 1,7$ нм, рассчитанную через длины связей их составляющих (рисунок 1), можно предположить, что терафтал адсорбируется плоско на поверхности сплава. Согласно “HyperChem” размер молекулы в плоском положении равен 0,2 нм

Выводы

1. Терафтал подавляет активное анодное растворение сплава МНЖ5–1 в нейтральном боратном буфере с добавкой 10 ммоль NaCl. При $C_{\text{инг}} \geq 2$ ммоль/л подавляются оба пика плотности анодного тока. Терафтал начинает замедлять локальную депассивацию сплава хлоридами лишь при $C_{\text{инг}} \geq 1,2$ ммоль/л. При повышении $C_{\text{инг}}$ значительно расширяется пассивная область потенциалов сплава. Защитный эффект увеличивается при $C_{\text{инг}} = 1,2$ ммоль/л с 0,18 В до 0,35 В при 25 ммоль/л.
2. Терафтал адсорбируется на окисленной поверхности сплава МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В с высоким значением стандартной свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78,8$ кДж/моль, указывающей на хемосорбцию ИК на поверхности.
3. Толщина адсорбированного слоя, определенная методом эллипсометрии равна $\approx 0,3$ нм, что указывает на плоское расположение терафталата на поверхности.

Список использованных источников

1. D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. Makarov, A. Kazarin and O. Suvorova, Practical Applications of Phthalocyanines—from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices, *Macroheterocycles*, 2012, **5**, 191–202. doi: [10.6060/mhc2012.120990w](https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w)
2. D. Dini and M. Hanack, Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, **8**, 915–933. doi: [10.1142/S1088424604000301](https://doi.org/10.1142/S1088424604000301)
3. O. Ostroverkhova, Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications, *Chem. Rev.* 2016, **116**, 13279–13412. doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00127](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127)
4. R.P. Linstead, Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, *J. Chem. Soc.*, 1934, **1**, 1016–1017.
5. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 1952, **1**, ACADEMIC PRESS INC. PUBLISHERS, NEW YORK.
6. K. Esra, G. Nurcan, A. Ahmet, S. Bekir and B. Özer, Synthesis, characterization and VOCs adsorption kinetics of diethylstilbestrol-substituted metallo phthalocyanines, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2019, **23**, 166–174. doi: [10.1142/S1088424619500196](https://doi.org/10.1142/S1088424619500196)
7. E.M. Nasir, M.T. Hussein and A.I. Aarajiy, Impact Thickness Structural and Electrical Characterization of Nickel Phthalocyanine Thin Films, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2019; **9**, 123–132. doi: [10.4236/ampc.2019.97010](https://doi.org/10.4236/ampc.2019.97010)
8. Z.J. Guo, B. Wang, X. Wang, Y. Li, S. Gai and Y. Wu, A high-sensitive room temperature gas sensor based on cobalt phthalocyanines and reduced graphene oxide nanohybrids for the ppb-levels of ammonia detection, *Royal Society of Chemistry Adv.*, RSC Advances, 2019, **9**, 37518–37525. doi: [10.1039/C9RA8065A](https://doi.org/10.1039/C9RA8065A)
9. E.M. Nasir, M.T. Hussein and A.H. Al-Aarajiy, Investigation of Nickel Phthalocyanine Thin Films for Solar Cell Applications. *Advances in Mater. Phys. and Chem.* 2019, **9**, 158–173. doi: [10.4236/ampc.2019.97010](https://doi.org/10.4236/ampc.2019.97010)
10. I.V. Aoki, I.C. Guedes and S.L.A. Maranhão, Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4 steel in 16% hydrochloric acid, *J. of Applied Electrochem.*, 2002, **32**, no., 8, 915–919. doi: [10.1023/A:1020506432003](https://doi.org/10.1023/A:1020506432003)
11. Y. Feng, Sh. Chen, W. Guo, Y. Zhang and G. Liu, Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions, *J. Electroanal. Chem.* 2007, **602**, 115–122. doi: [10.1016/j.jelechem.2006.12.016](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.12.016)
12. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, M.O. Agafonkina and A.B. Colov'eva, Modification of Iron Surface by Dimegin and Adsorption of 1,2,3-Benzotriazole, *Protect. of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, 2010, **46**, 743–747. doi: [10.1134/S2070205110070014](https://doi.org/10.1134/S2070205110070014)

-
13. K.S. Lokesh, M. De Keersmaecker, A. Elia, D. Depla, P. Dubruel, P. Vandenabeele, S. Van Vlierberghe and A. Adriaens, Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin onto copper substrates: Characterization and impedance studies for corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2012, **62**, 73–82. doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.037](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.037)
 14. Junying Hu, Daobing Huang, Guoan Zhang, Guang-Ling Song and Xingpeng Guo, A Study on Tetraphenylporphyrin as a Corrosion Inhibitor for Pure Magnesium, *Electroch. Solid-State Letters*, 2012, **15**, C13-C15. doi: [10.1149/2.021206esl](https://doi.org/10.1149/2.021206esl)
 15. Junying Hu, Daobing Huang, Guoan Zhang, Guang-Ling Song and Xingpeng Guo, Research on the inhibition mechanism of tetraphenylporphyrin on AZ91D magnesium alloy, *Corros. Sci.*, 2012, **62**, 73–82. doi: [10.1016/j.corsci.2012.06.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.021)
 16. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and A.B. Solov'eva, Adsorption of dimegin on iron and low-carbon steel from a neutral aqueous solution, *Corrosion: materials, protection (Korroziya: materialy, zashchita)*, 2013, **8**, 19–25 (In Russian).
 17. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 535–543. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028)
 18. N.P. Andreeva, A.V. Larionov, O.Yu. Grafov, O.A. Golubchikov, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, The Adsorption of 5,10,15,20-Tetrakis(N-methylpyridyl-4')porphine Tetratosylate on the Surface of Nickel from an Aqueous Solution, *Protect. of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, 2018, **54**, 1276–1283. doi: [10.1134/S2070205118070031](https://doi.org/10.1134/S2070205118070031)
 19. M.O. Agafonkina, O.Yu. Grafov, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, Modifying Copper and Copper Alloy Surface with Depocolin and 5-Chloro-1,2,3-Benzotriazole from a Neutral Aqueous Solution, *Russian J. of Phys. Chem.* 2021, **95**, 2295–2303. doi: [10.1134/S0036024421110029](https://doi.org/10.1134/S0036024421110029)
 20. M.A. Quraishi, J. Rawat and M. Ajmal, Macrocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 1998, **54**, 996–1002. doi: [10.5006/1.3284822](https://doi.org/10.5006/1.3284822)
 21. S. Hettiarachchi, Y.W. Chan, R.B. Wilson, and V.S. Agarwala, Macrocyclic Corrosion Inhibitors for Steel in Acid Chloride Environments, *Corrosion*, 1989, **45**, 30–34. doi: [10.5006/1.3577884](https://doi.org/10.5006/1.3577884)
 22. F.R. Longo, J.J. DeLuccia and V.S. Agarwala, *Proc. 6th European Symp. Corrosion Inhibitors*, Univ. of Ferrara, 1985, 155–166.
 23. F.M. Mahgoub and A.M. Hefnawy, Inhibition Mechanism of Pitting Corrosion of Nickel in Aqueous Medium by Some Macrocyclic Compounds, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2012, **2**, 221–227. doi: [10.4236/ojpc.2012.24030](https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24030)
 24. M.A. Quraishi and J. Rawat, A review on macrocyclics as corrosion inhibitors, *Corrosion Reviews*, 2001, **19**, 273–299. doi: [10.1515/correv.2001.19.3-4](https://doi.org/10.1515/correv.2001.19.3-4)

-
25. K.R. Ansari, S. Ramkumar, D.S. Chauhan, Md. Salman, D. Nalini, V. Srivastava and M.A. Quraishi, Macrocyclic compounds as green corrosion inhibitors for aluminium: electrochemical, surface and quantum chemical studies, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, 443–459. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-13)
 26. H.U. Nwankwo, C.N. Ateba, L.O. Olasunkanmi, A.S. Adekunle, D.A. Isabirye, D.C. Onwudiwe and E.E. Ebenso, Synthesis, Characterization, Antimicrobial Studies and Corrosion Inhibition Potential of 1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane: Experimental and Quantum Chemical Studies, *Materials*, 2016, **9**, 107. doi: [10.3390/ma9020107](https://doi.org/10.3390/ma9020107)
 27. M. Dibetsoe, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, S. Yesudass, B. Ramaganthan, I. Bahadur, A.S. Adekunle, M.M. Kabanda and E.E. Ebenso, Some Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Acidic Medium: Experimental, Quantum Chemical Calculations, QSAR Studies and Synergistic Effect of Iodide Ions, *Molecules*. 2015, **20**, 15701–15734. doi: [10.3390/molecules200915701](https://doi.org/10.3390/molecules200915701)
 28. F. Buchner, I. Kellner, M. Schmid, F. Vollnhals, H.P. Steinrück, H. Marbach and J.M. Gottfried, Adsorption of cobalt (II) octaethylporphyrin and 2H-octaethylporphyrin on Ag(111): new insight into the surface coordinative bond, *New J. Phys.*, 2009, **11**. doi: [10.1088/1367-2630/11/12/125004](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/12/125004)
 29. J.M Gottfried and H. Marbach, Surface-Confined Coordination Chemistry with Porphyrins and Phthalocyanines: Aspects of Formation, Electronic Structure, and Reactivity, *Z. Phys. Chem.*, 2009, **223**, 53–74. doi: [10.1524/zpch.2009.0024](https://doi.org/10.1524/zpch.2009.0024)
 30. W. Auwärter, A. Schiffrin, A. Weber-Bargioni, Y. Pennec, A. Riemann and J.V. Barth, Molecular nanoscience and engineering on surfaces, *Int. J. Nanotechnol.* 2008, **5**, 1171–1193. doi: [10.1504/IJNT.2008.019836](https://doi.org/10.1504/IJNT.2008.019836)
 31. O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 549–559. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-6)
 32. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 33. O.Yu. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 1304–1310. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)
 34. D.A Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B.*, 1972, **5**, 4709–4713 doi: [10.1103/PhysRevB.5.4709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709)
 35. H. Scotfield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, 1976, **8**, 129–137. doi: [10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)

-
36. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva. Inhibitor properties of carboxylates and their adsorption on copper from aqueous solutions, *Russ. J. of Phys. Chemis. A*, 2015, **89**, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)

ADSORPTION AND PASSIVATION BEHAVIOR OF COPPER ALLOY BY PHTHALOCYANINE COMPLEXES IN AN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTION

N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31, bldg.4

E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The adsorption and protective properties of teraphthal, the sodium salt of 4,5-octacarboxyphthalocyanine, on the surface of the copper alloy MNZh5-1 in a neutral borate buffer solution were studied. Teraphthal suppresses active anodic dissolution of the MNZh5-1 alloy in 0.01 M chloride buffer pH 7.40. The protective effect increases at $C_{inh} = 1.2 \mu\text{mol/l}$ from 0.18 V to 0.35 V at $25 \mu\text{mol/l}$. The adsorption energy ($-\Delta G_{a, \max}^0$) of teraphthal on the surface of the MNZh5-1 alloy at $E = 0.0$ V is 78.8 kJ/mol. This value indicates chemisorption of the inhibitor on the electrode surface, which occurs due to the oxygen atoms of carboxyl groups. The thickness of the adsorbed layer, determined by ellipsometry methods, is ≈ 0.3 nm, which indicates a flat arrangement of teraphthal on the surface.

Keywords: copper alloy, the sodium salt of 4,5-octacarboxyphthalocyanine, adsorption, neutral chloride solution, ellipsometry, Temkin isotherm, monolayer thickness.