

## ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕДИ N-АРИЛАМИНОТРИАЗОЛАМИ В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ И В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

© Д. С. Шевцов<sup>1</sup>, Х. С. Шихалиев<sup>1\*</sup>, Е. С. Комарова<sup>1</sup>, А. А. Кружилин<sup>2</sup>,  
Г. О. Киприянова<sup>1</sup>, А. Ю. Потапов<sup>1</sup>, И. Д. Зарцын<sup>1</sup>, О. А. Козадеров<sup>1</sup>,  
Ч. Прабхакар<sup>3</sup>, А. Трипати<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

<sup>2</sup> Воронежский государственный аграрный университет,  
394087, г. Воронеж, ул. Мичурина, д. 1

<sup>3</sup> Национальный технологический институт Курукшетра,  
Харьяна, 136119, Индия

\* E-mail: shikh1961@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 мая 2019 г.

После доработки 16 марта 2020 г.

Принята к публикации 25 мая 2020 г.

*Взаимодействием S,S-диметилцианодитиоимидокарбамата с некоторыми анилинами получены соответствующие 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолы. Изучено их ингибирующее действие на коррозию меди марки М1 в кислых и нейтральных хлоридсодержащих средах с применением электрохимических и ускоренных натуральных методов. Максимальная степень защиты для коммерчески доступного 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола и синтезированных 3-фениламино-, 3-(4-метилфениламино)-, 3-(4-хлорфениламино)- и 3-(3-хлорфениламино)производных 5-амино-1H-1,2,4-триазола достигает 70–87%. В кислой среде синтезированные вещества эффективнее 3,5-диаминопроизводного и обеспечивают степень защиты до 92–96%. Аналогичные результаты получены в ходе экспериментов в камере соляного тумана.*

Ключевые слова: синтез *in situ*; медь; ингибиторы коррозии; хлориды; 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолы

DOI: 10.31857/S0044461820080071

При эксплуатации металлов в различных средах одним из распространенных подходов к уменьшению скорости их коррозии является применение органических ингибиторов данного процесса. Широкое применение для защиты меди и сплавов на ее основе получили такие органические соединения, как азолы [1, 2]. Несмотря на обширную номенклатуру уже известных соединений с доказанным защитным действием, синтез новых перспективных ингибиторов коррозии как для конкретного металла в конкретной среде, так и универсальных ингибиторов для ряда металлов и сплавов, эксплуатируемых в различных условиях, по-прежнему является актуальным направлением исследований [3, 4].

Наиболее изученным ингибитором коррозии меди класса азолов является 1,2,3-бензотриазол [5–7], широко применяемый для защиты цветных металлов и в настоящее время. Однако не только производные бензотриазола, но и некоторые другие, более гидрофильные триазолы привлекают внимание исследователей для защиты меди и ее сплавов. Так, 3-амино-1,2,4-триазол эффективнее бензотриазола предотвращает образование питтинга на меди в боратном буферном растворе, содержащем хлориды или сульфаты [8]. Зачастую повышение эффективности таких ингибиторов достигается введением в триазольный цикл гидрофобного заместителя. Это снижает их растворимость в воде и может приводить

к нарушению работы оборудования, в том числе за счет образования агломератов частиц с последующим засорением проводящих каналов [9, 10]. Получение ингибиторов коррозии с высокими защитными свойствами и удовлетворительной растворимостью является важной научно-практической задачей.

Цель работы — синтез соединений класса 3-(*N*-ариламино)-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов и изучение их защитного действия по отношению к меди в водных нейтральных и кислых растворах, содержащих хлорид-ионы, в сравнении с коммерчески доступными аналогами.

### Экспериментальная часть

3,5-Диамино-1*H*-1,2,4-триазол (1а) производства Sigma-Aldrich, inc. CAS 1455-77-2 использовали в качестве коммерчески доступного продукта. *S,S*-Диметилцианодитиоимидокарбамат получали по методике, описанной в [11].

*Общая методика синтеза 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолов (1b)–(1e).* К 0.1 моль *S,S*-диметилцианодитиоимидокарбамата приливали 0.1 моль соответствующего анилина. Смесь кипятили в течение 3–4 ч в изопропиловом спирте. После полной конверсии амина к смеси добавили 0.2 моль гидразин-гидрата и кипятили в течение 1 ч. Осадок отфильтровали и промыли горячим изопропанолом.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H были получены на приборе Bruker DRX-500 (рабочая частота 500 и 125.8 МГц) в импульсном Фурье-режиме в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя или тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Хроматографический анализ чистоты полученного соединения проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ- и масс-детектированием (временноразрешенный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением). Условия хроматографирования: колонка Gemini C18 (4.6 × 50 мм); диаметр частиц сорбента 5 мкм; линейное градиентное элюирование; подвижная фаза: элюент А — MeCN–H<sub>2</sub>O, 2.5:97.5, 0.1% CF<sub>3</sub>COOH, элюент В — MeCN, 0.1% CF<sub>3</sub>COOH, скорость потока подвижной фазы 3.75 мл·мин<sup>-1</sup>; температура колонки 40°C; объем инъекции 1.5 мкл. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. Промежуточный контроль полноты конверсии и чистоты получаемых веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовали систему хлороформ–метанол; проявление хроматограмм осуществлялось в УФ-свете и парах иода.

Электрохимические исследования проводили в боратном буферном растворе pH 7.40 на основе дистиллированной воды с добавкой 10 mM NaCl. Поляризационные кривые регистрировали в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод, изготовленный из меди М1 (площадь 0.75 см<sup>2</sup>), предварительно зачищали на наждачных бумагах до крупности K3000 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода (*E*) измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод — платина.

После удаления образованной на воздухе пленки оксида меди при *E* = –0.60 В в течение 15 мин потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии (*E*<sub>кор</sub>). Далее при перемешивании вводили раствор NaCl (*c*<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 10 ммоль·л<sup>-1</sup>) и исследуемые ингибиторы в концентрации *c*<sub>инг</sub> = 0.01, 0.10 и 1.00 ммоль·л<sup>-1</sup>. После установления нового значения *E*<sub>кор</sub> регистрировали поляризационные кривые с разверткой потенциала 0.2 мВ·с<sup>-1</sup> в катодном и анодном направлениях. Потенциал активации (*E*<sub>акт</sub>) определяли по резкому росту тока на анодном участке поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении *E*<sub>акт</sub> составила 0.03 В.

Для расчета скорости коррозии по достижении стационарного состояния производили поляризацию электрода в интервале ±30 мВ от значения *E*<sub>кор</sub> в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0.2 мВ·с<sup>-1</sup>.

Поляризационное сопротивление (*R*<sub>р</sub>) определяли как наклон поляризационной кривой в точке *E*<sub>кор</sub> в координатах Δ*E* (*E*–*E*<sub>кор</sub>)–*i*. Получали зависимость в координатах 2.3*R*<sub>р</sub>*i*–Δ*E*. Коэффициенты *b*<sub>а</sub> и *b*<sub>с</sub> (тафельские наклоны анодной и катодной полуреакций) определяли с помощью программы TableCurve 2D как параметры аппроксимации уравнения

$$2.3R_p I = \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{кор}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{E - E_{кор}}{b'_{2c}}\right) \right].$$

Скорость коррозии рассчитывали по уравнению  $i_{кор} = \frac{B}{R_p}$  с учетом полученных коэффициентов.

Подобная методика расчета скорости коррозии была предложена Мансфельдом [12] и апробирована для меди в нейтральном хлоридном растворе [13, 14]. Эффективность ингибирующего действия производных 5-амино-1*H*-1,2,4-триазола оценивали по степени защиты:

$$Z_{\text{инг}} = \frac{i_{\text{кор},0} - i_{\text{кор},\text{инг}}}{i_{\text{кор},0}} \cdot 100\%,$$

где  $i_{\text{кор},0}$  и  $i_{\text{кор},\text{инг}}$  — плотность тока коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

Натурными испытаниями в камере соляного тумана моделировали атмосферную коррозию меди с целью выявить ингибирующий эффект производных 5-амино-1Н-1,2,4-триазола для межоперационной защиты медных изделий. Исследования проводили на медных пластинах, которые предварительно зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, полировали и обезжиривали ацетоном. Защитную пленку ингибиторов получали выдержкой пластин в водном растворе с добавкой ингибиторов в течение 60 мин при температуре 60°C. Образцы высушивали и помещали в камеру, внутри которой ежедневно распыляли 5%-ный водный раствор NaCl (рН 6.5–7.2, ГОСТ Р 52763–2007) и поддерживали относительную влажность воздуха 95–100%. Осмотр образцов проводили 3 раза в сутки, чтобы определить время появления первого коррозионного поражения ( $\tau_{\text{кор}}$ ).

Коррозионные испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.905–82 «Методы коррозионных испытаний» на медных пластинах площадью  $S = 20 \times 50 \text{ мм}^2$  и толщиной  $d = 0.2 \text{ мм}$ . Каждый образец предварительно полировали мелкозернистой шлифовальной бумагой K1000, промывали дистиллированной водой, этанолом и сушили фильтровальной бумагой. Эксперименты продолжительностью 7 сут проводили с тремя образцами одновременно в перемешиваемом, естественно аэрируемом 1%-ном водном растворе HCl. После испытаний пластины промывали дистиллированной водой и обрабатывали в соответствии с ГОСТ 9.907–83 «Методы удаления продуктов после коррозионных испытаний». Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле

$$k = \frac{m_0 - m}{St},$$

где  $m_0$  и  $m$  — масса образца до и после коррозионных испытаний соответственно.

Эффективность ингибирующего действия производных 5-амино-1Н-1,2,4-триазола оценивали по величине коэффициента торможения

$$\gamma = \frac{k_0}{k_{\text{инг}}}$$

и степени защиты

$$Z_k = \frac{k_0 - k_{\text{инг}}}{k_0} \cdot 100\%,$$

где  $k_0$  и  $k_{\text{инг}}$  — скорость коррозии в растворе HCl в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

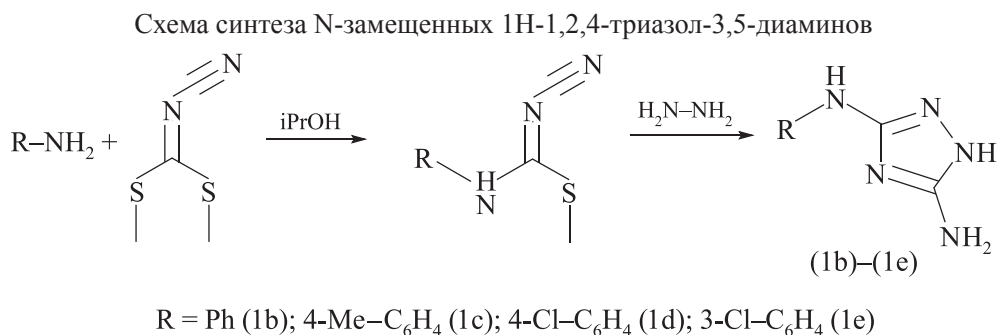
Параметр  $k_0$  составлял 40–44 г·м<sup>-2</sup>·сут<sup>-1</sup>. Исследование антикоррозионного действия проводили для систем с концентрацией ингибитора 1.0, 5.0 и 10.0 ммоль·л<sup>-1</sup>.

### Обсуждение результатов

Целевые 3-(N-ариламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазолы (1b)–(1e) синтезировали в две стадии: реакцией соответствующих анилинов с S,S-диметилцианодитиоимидокарбаматом и последующим взаимодействием промежуточных продуктов с гидразин-гидратом. В ходе мониторинга условий синтеза аминотриазолов (1b)–(1e) установлено, что стадия получения N-циано-1-карбимидотиоатов протекает практически количественно. При точном контроле конверсии исходных соединений это позволяет избежать необходимости выделения и очистки образующихся промежуточных N-циано-1-карбимидотиоатов и проводить вторую стадию процесса с добавлением гидразин-гидрата непосредственно в реакционный сосуд. Благодаря этому удастся снизить массовые потери и сократить общее время синтеза целевых соединений. В результате получены 3-(N-ариламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазолы (1b)–(1e) (табл. 1, 2), аналогичные по чистоте и характеристикам продуктам, получаемым постадийно (см. схему).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H синтезированных соединений (табл. 3) содержат характерные сигналы NH-протона соответствующих триазольных циклов в области 11.05–11.25 м. д. Протон вторичных аминогрупп, связанных с бензольным и триазольным циклами, находится в области 8.40–8.92 м. д. Наборы протонов ароматических систем присутствуют в виде соответствующих триплетов и дублетов в районе 6.70–7.75 м. д.

При введении изученных ингибирующих добавок в хлоридный раствор не было выявлено однонаправленного изменения  $E_{\text{кор}}$  (табл. 4). При добавлении 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазолов до достижения концентрации в растворе  $c_{\text{инг}} \leq 0.10$  и  $c_{\text{инг}} = 1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  для 3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола не выявлено различного изменения  $E_{\text{кор}}$ . Только для 3-фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазола отмечено смещение в анодную область на более чем 50 мВ. Для остальных добавок получено смещение  $E_{\text{кор}}$  в катодную сторону.



В электрохимических исследованиях не представлены данные для 3-(3-хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазола по причине его разложения на стадии приготовления рабочего раствора для последующего разбавления, что ограничивает его применение.

Электрохимическое поведение медного электрода в присутствии 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола (рис. 1) отличается от случаев с добавкой соединений (1b)–(1d). Плотность тока на анодном участке поляризационной кривой для концентрации 0.01 ммоль·л<sup>-1</sup>

**Таблица 1**  
Структуры исследованных 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолов

Обозначение	Название	Структурная формула
(1a)	3,5-Диамино-1H-1,2,4-триазол	
(1b)	3-Фениламино-5-амино-1H-1,2,4-триазол	
(1c)	3-(4-Метилфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	
(1d)	3-(4-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	
(1e)	3-(3-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	

**Таблица 2**  
Физико-химические характеристики синтезированных 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолов

Соединение	Брутто-формула	Вычислено [M + H] <sup>+</sup>	Найдено [M + H] <sup>+</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C	Выход, %
3-Фениламино-5-амино-1H-1,2,4-триазол	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>	175.0961	175.0963	166–169	95
3-(4-Метилфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	190.1065	190.1107	162–164	84
3-(4-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	209.0511	209.0541	161–163	77
3-(3-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	209.0511	209.0527	158–160	73

**Таблица 3**  
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных 3-(N-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолов

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
3-Фениламино-5-амино-1H-1,2,4-триазол	5.87 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 6.71 (1H, т., $J = 7.3$ , СН-аром.), 7.15 (2H, т., $J = 7.8$ , СН-аром.), 7.49 (2H, д., $J = 7.9$ , СН-аром.), 8.62 (с., 1H, NH), 11.20 (уш. с., 1H, NH-триаз.)
3-(4-Метилфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	2.18 (3H, с., $\text{CH}_3$ ), 5.80 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 6.71 (2H, д., $J = 7.9$ , СН-аром.), 7.38 (2H, д., $J = 7.9$ , СН-аром.), 8.40 (с., 1H, NH), 11.05 (уш. с., 1H, NH-триаз.)
3-(4-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	5.90 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 7.12 (2H, т., $J = 7.8$ , СН-аром.), 7.57 (2H, д., $J = 7.9$ , СН-аром.), 8.60 (с, 1H, NH), 11.15 (уш. с., 1H, NH-триаз.)
3-(3-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	5.90 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 6.71 (1H, д., СН-аром.), 7.15 (1H, т., $J = 7.8$ , СН-аром.), 7.31 (1H, д., $J = 7.9$ , СН-аром.), 7.74 (1H, с., СН-аром.); 8.92 (с., 1H, NH), 11.25 (уш. с., 1H, NH-триаз.)

вначале изменяется аналогично контрольному опыту в отсутствие ингибитора. При дальнейшем увеличении поляризации наблюдается превышение плотности тока в интервале  $\approx 0.21\text{--}0.40$  В, после чего поляризационные кривые неразличимы. Катодный участок поляризационной кривой имеет более широкую (на 20–30 мВ) область поляризуемости относительно контрольного эксперимента. При увеличении концентрации до  $0.10$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  начальный участок анодной поляризационной кривой смещен к нулевым значениям плотности тока вплоть до формирования максимума при потенциале  $\approx 0.38$  В. Дальнейший ход анодной поляризационной кривой аналогичен контрольному эксперименту. На катодном участке

отмечено значительное, более  $0.10$  В, увеличение области поляризуемости медного электрода.

Однако при введении  $1.00$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола на анодном участке поляризационной кривой наблюдается интенсивное возрастание плотности тока. Максимум тока получен при более отрицательных значениях потенциала. Плотность тока превышает значение контрольного опыта до 5 раз. Катодная поляризационная кривая аналогична контрольной.

Степень защиты ( $Z_{\text{инг}}$ ) 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола в нейтральных хлоридсодержащих растворах монотонно убывает с ростом концентрации вещества от  $0.01$  до  $1.00$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  (табл. 4). Натурные испыта-

**Таблица 4**  
Результаты электрохимических измерений меди в боратном буферном растворе (рН 7.4) +  $10$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  NaCl с добавкой 5-амино-1H-1,2,4-триазолов

Соединение	Концентрация ингибитора $c_{\text{инг}}$ , ммоль $\cdot$ л $^{-1}$	Потенциал свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ , В	Поляризационное сопротивление $R_p$ , кОм $\cdot$ см $^2$	Плотность тока коррозии $i_{\text{кор}}$ , мкА $\cdot$ см $^{-2}$	Степень защиты $Z_{\text{инг}}$ , %
Без добавки ингибитора	—	0.172	$41.9 \pm 4.6$	$1.2 \pm 0.3$	—
3,5-Диамино-1H-1,2,4-триазол	0.01	0.185	$58.6 \pm 5.2$	$0.36 \pm 0.17$	70
	0.10	0.175	$32.0 \pm 4.3$	$0.46 \pm 0.13$	62
	1.00	0.090	$39.9 \pm 3.8$	$0.7 \pm 0.2$	42
3-Фениламино-5-амино-1H-1,2,4-триазол	0.10	0.246	$61.3 \pm 7.2$	$0.62 \pm 0.16$	48
	1.00	0.216	$72.6 \pm 9.6$	$0.44 \pm 0.12$	63
3-(4-Метилфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	0.10	0.117	$58.5 \pm 6.2$	$0.81 \pm 0.15$	33
	1.00	0.116	$99.9 \pm 9.4$	$0.25 \pm 0.09$	79
3-(4-Хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазол	0.10	0.141	$221 \pm 13$	$0.41 \pm 0.13$	66
	1.00	0.188	$340 \pm 18$	$0.16 \pm 0.06$	87

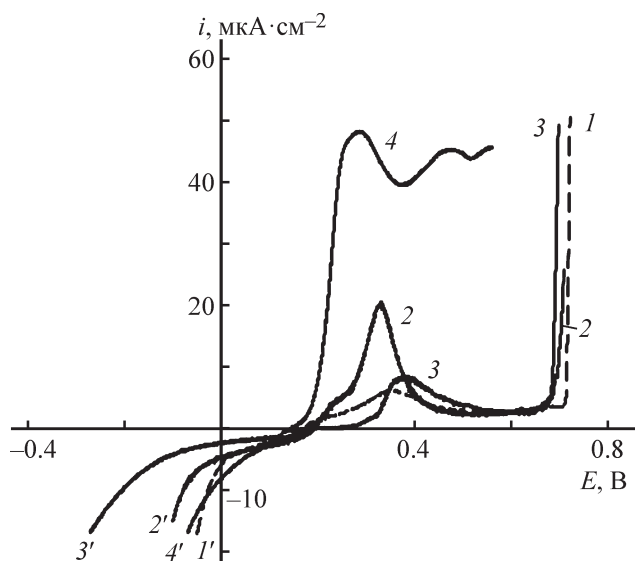


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (рН 7.4) + 10 ммоль·л<sup>-1</sup> NaCl без ингибитора (1, 1') и с добавкой 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазола (2, 2' — 0.01, 3, 3' — 0.10, 4, 4' — 1.00 ммоль·л<sup>-1</sup>).

ния в камере соляного тумана с контролем параметра  $\tau_{\text{кор}}$  в интервале концентраций 1.00–10.0 ммоль·л<sup>-1</sup> не обнаруживают защитного действия относительно

контрольного эксперимента без обработки веществом (1а) (табл. 5). Значение  $\tau_{\text{кор}} = 2$  ч для концентрации 10.0 ммоль·л<sup>-1</sup> рассматривается как аналогичное контрольному опыту без добавки вещества (1а) при интервале проводимых осмотров в 1 ч. Натурные испытания в кислой среде при этом позволяют сделать вывод об увеличении степени защиты ( $Z_k$ ) с ростом концентрации ингибитора в интервале 1.00–10.0 ммоль·л<sup>-1</sup> (табл. 5).

Закономерности изменения анодных и катодных участков поляризационных кривых для 3-фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазола и 3-(4-метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола аналогичны (рис. 2, 3), несмотря на различие в значениях  $E_{\text{кор}}$ . Для обеих добавок не отмечено формирования максимума тока на анодной поляризационной кривой. Смещение  $E_{\text{акт}}$  в положительную область превышает 0.20 В [за исключением концентрации 0.10 ммоль·л<sup>-1</sup> для 3-(4-метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола]. Также наблюдается увеличение области поляризуемости электрода на катодных участках поляризационных кривых на величину свыше 0.10 для 3-фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазола и 0.25 В для 3-(4-метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола.

Выявленные закономерности на поляризационных кривых позволяют прогнозировать защитное дей-

Таблица 5

Результаты коррозионных тестов в кислоте и в камере соляного тумана

Соединение	Концентрация ингибитора $C_{\text{инг}}$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	Скорость коррозии, г·м <sup>2</sup> ·сут <sup>-1</sup>	Коэффициент торможения $\gamma$	Степень защиты $Z_k$ , %	Время до появления коррозии $\tau_{\text{кор}}$ , ч
Без добавки ингибитора	—	44.0	1.0	—	3
3,5-Диамино-1Н-1,2,4-триазол	1.0	10.4	1.3	20.4	4
	5.0	8.5	1.6	35.5	4
	10.0	3.3	4.0	74.7	2
	10.0	3.3	4.0	74.7	2
3-Фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.0	18.6	2.4	57.7	60
	5.0	20.9	2.1	52.5	62
	10.0	2.0	22	95.5	61
3-(4-Метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.0	17.1	1.3	22.8	66
	5.0	4.7	4.7	78.8	80
	10.0	1.7	12.8	92.2	122
3-(4-Хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.0	15.3	1.2	18.4	36
	5.0	8.8	2.1	53.0	46
	10.0	3.9	4.8	79.3	62
3-(3-Хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.0	4.4	2.0	51.1	70
	5.0	0.6	14.2	92.9	90
	10.0	0.3	26.3	96.2	93

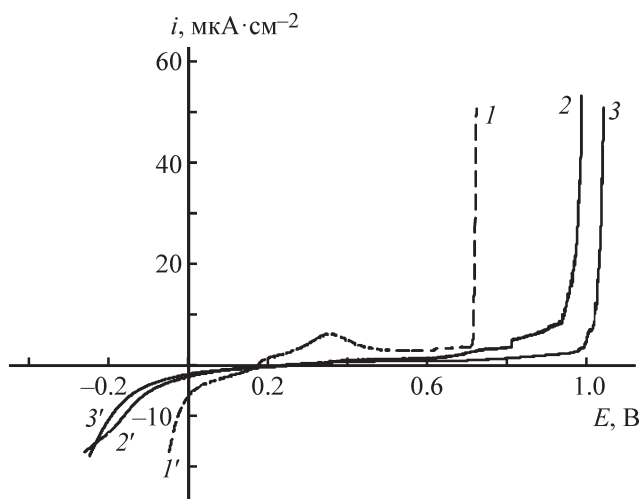


Рис. 2. Анодные и катодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (рН 7.4) +  $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$  без ингибитора (1, 1') и с добавкой 3-фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (2, 2' —  $0.10$ ; 3, 3' —  $1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

ствии соединений (1b)–(1c) в нейтральных средах. Выявлено возрастание ингибирующего эффекта с ростом концентрации. Коррозионные эксперименты в камере соляного тумана также демонстрируют более чем 20-кратный защитный эффект для соединений (1b), (1c) и (1e) и более чем 10-кратный для соединения (1d) относительно незащищенного металла независимо от концентрации ингибитора. Следует отметить, что для 3-фениламино-5-амино-1Н-1,2,4-триазола результаты аналогичны в

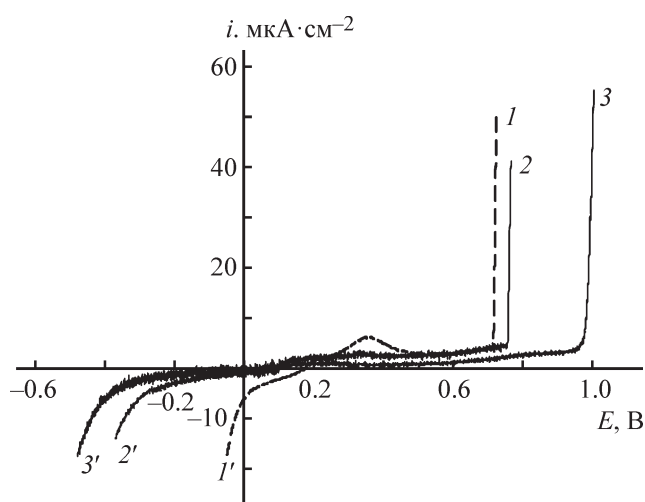


Рис. 3. Анодные и катодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (рН 7.4) +  $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$  без ингибитора (1, 1') и с добавкой 3-(4-метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (2, 2' —  $0.10$ ; 3, 3' —  $1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

интервале концентраций  $1\text{--}10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а для 3-(4-метилфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола защитный эффект выше и увеличивается с ростом концентрации.

В кислых растворах также выявлено ингибирование коррозии. Степень защиты возрастает в интервале концентраций  $1\text{--}10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  и достигает 92–95%.

Анодный участок поляризационной кривой меди с добавкой  $0.10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола отличается от всех прочих полученных зависимостей (рис. 4). На начальном участке до потенциала  $\approx 0.27 \text{ В}$  плотность тока ниже относительно контрольного опыта. При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается интенсивное увеличение плотности тока без формирования максимума вплоть до плотности тока  $250 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ . При концентрации  $1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  получен продолжительный участок на анодном участке поляризационной кривой со значениями тока, близкими к нулю, вплоть до потенциала  $0.57 \text{ В}$ . Максимум плотности тока не зафиксирован. Значение  $E_{\text{акт}}$  совпадает с контрольным опытом. На катодных участках поляризационных кривых наблюдается увеличение области поляризуемости электрода на величину свыше  $0.10 \text{ В}$  для изученных концентраций 3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола.

Полученные значения токов коррозии для 3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола являются наименьшими для всех изученных соединений при сопоставимых концентрациях. Результаты коррозионных тестов в камере соляного тумана сопоставимы с данными опытов для веществ, рассмотренных выше. Защитный эффект более 50% в кислой

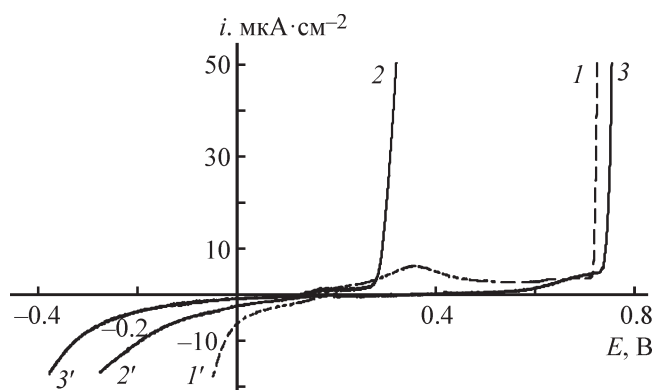


Рис. 4. Анодные и катодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (рН 7.4) +  $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$  без ингибитора (1, 1') и с добавкой 3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (2, 2' —  $0.10$ ; 3, 3' —  $1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

среде получен только при концентрации 3-(4-хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазола не менее 5 ммоль·л<sup>-1</sup>.

### Выводы

С применением оптимизированного каскадного однореакторного взаимодействия S,S-диметилцианодитиоимидокарбамата с ариламинами и гидразином проведен синтез 3-фениламино-, 3-(4-метилфениламино)-, 3-(4-хлорфениламино)- и 3-(3-хлорфениламино)производных 5-амино-1H-1,2,4-триазола с выходом более 75%.

Полученные соединения обладают ингибирующим действием по отношению к меди в нейтральных и кислых хлоридсодержащих средах. Для нейтральной водной среды максимальная степень защиты близка для всех изученных соединений и достигает 70–87%. Для 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола получено снижение защитного действия при увеличении концентрации в растворе в интервале 0.01–1.00 ммоль·л<sup>-1</sup>. В кислой среде степень защиты для синтезированных соединений выше относительно коммерчески доступного 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола и достигает 92–96% для 3-фениламино-, 3-(4-метилфениламино)- и 3-(3-хлорфениламино)производных при концентрации 10 ммоль·л<sup>-1</sup>. Результаты испытаний в камере соляного тумана аналогичны данным для кислой среды. Время до образования первых продуктов коррозии в 9–60 раз превышает значения для 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола в зависимости от концентрации и структуры новых производных.

Применение 3-(3-хлорфениламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазола в качестве ингибитора коррозии меди целесообразно при непосредственном растворении в рабочей среде по причине высокой вероятности разложения на стадии приготовления концентратов с содержанием вещества более 10 ммоль·л<sup>-1</sup>.

### Финансирование работы

Работа по синтезу 3-(*N*-ариламино)-5-амино-1H-1,2,4-триазолов и оптимизации условий процесса их получения выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы, проект № 4.3633.2017/4.6.

Работа по электрохимическим и натурным коррозионным испытаниям выполнена при финансовой поддержке Научно-технического совета (SERB, Нью-Дели, Индия, грант SB/FT/CS-101/2014).

### Информация об авторах

- Шевцов Дмитрий Сергеевич*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
- Шихалиев Хидмет Сафарович*, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
- Комарова Екатерина Сергеевна*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1013-2213>
- Кружилин Алексей Александрович*, к.х.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
- Потанов Андрей Юрьевич*, д.х.н., проф., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>
- Киприянова Галина Олеговна*, к.х.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-1320-6481>
- Зарцын Илья Давидович*, д.х.н., проф., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-7161-9754>
- Козадеров Олег Александрович*, д.х.н., доц.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
- Прабхакар Четти (Prabhakar Chetti)*, доц.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1773-9429>
- Трипати Ануж (Tripathi Anuj)*,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9506-9064>

### Список литературы

- [1] *Kear G., Barker B. D., Walsh F. C.* Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review // *Corros. Sci.* 2004. V. 46. P. 109–135. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00257-3)
- [2] *Finsgar M., Milosev I.* Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 2737–2749. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
- [3] *Khiati Z., Othman A. A., Sanchez-Moreno M., Bernard M.-C., Joiret S., Sutter E. M. M., Vivier V.* Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 3092–3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>
- [4] *Finsgar M.* EQCM and XPS analysis of 1, 2, 4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution // *Corros. Sci.* 2013. V. 77. P. 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.026>
- [5] *Skrypnikova E. A., Kaluzhina S. A., Agafonova L. E.* Inhibition of copper pitting corrosion in alkaline sulphate media by benzotriazole at elevated temperatures // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2014. V. 3. N 1. P. 59–65. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065>
- [6] *Dugdale I., Cotton J. B.* An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole // *Corros. Sci.* 1963. V. 2. N 1. P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(63)80001-3)



- [7] Poling G. W. Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu // Corros. Sci. 1970. V. 10. P. 359–370.  
[https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(70)80026-9)
- [8] Es-Salah K., Keddani M., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. N 17–18. P. 2771–2778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.038>
- [9] Moussa M. N. H., El-Far A. A., El-Shafei A. A. The use of water-soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 105. P. 105–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.007>
- [10] Rivera-Grau L. M., Casales M., Regla I., Ortega-Toledo D. M., Ascencio-Gutierrez J. A., Porcayo-Calderon J., Martinez-Gomez L. Effect of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 2491–2503.
- [11] Wittenbrook L. S., Smith G. L., Timmons R. J. Chemistry of N-cyanodithioimidocarbonic acid. II. Synthesis of 3-halo-1,2,4-thiadiazoles // J. Org. Chem. 1973. V. 38. N 3. P. 465–471.  
<https://doi.org/10.1021/jo00943a011>
- [12] Mansfeld F. The polarization resistance technique for measuring corrosion currents // Advances in corrosion science and technology. Springer, Boston, MA. 1976. P. 163–262.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8986-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8986-6_3)
- [13] Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves // Corros. Sci. 2005. V. 47. N 12. P. 3178–3186.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>
- [14] Shih H., Mansfeld F. Software for quantitative analysis of polarization curves // Computer Modeling in Corrosion. ASTM International. 1992. P. 174–185.  
<https://doi.org/10.1520/STP24695S>
-