

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

### Сравнение ингибирующей активности 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах

Д. В. Ляпун, А. А. Кружилин, Д. С. Шевцов, А. Ю. Потапов, Х. С. Шихалиев<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

#### Аннотация

Медь широко используется как материал для технических решений в микроэлектронике, а также для изготовления различного теплообменного оборудования, используемого в агрессивных средах. Для снижения коррозионной активности среды используют ингибиторы коррозии. В настоящей статье приводятся результаты исследования антикоррозионной активности ряда производных класса 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах. В ходе работ были синтезированы 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолы с разной длиной алкильного заместителя. С применением методов ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ/МС-анализа подтверждена их структура. По результатам электрохимических и прямых коррозионных испытаний установлены закономерности ингибирующей активности полученных соединений в кислой (1% р-р HCl) и нейтральной (боратный буферный раствор, pH = 7.4) хлоридсодержащих средах.

В нейтральной среде наибольшее защитное действие получено для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола I, обладающего наиболее коротким алкильным радикалом без модификации ОН-группой. При увеличении концентрации в диапазоне от 0.01 до 10.0 ммоль/л ингибирующая активность возрастает. При увеличении длины алкильного радикала и/или введении ОН-группы наблюдается снижение или отсутствие защитного действия. Одновременно с этим, в кислой среде введение гидроксильной группы в алкильный заместитель 5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов увеличивает антикоррозионную эффективность только при достаточной длине углеродной цепи.

Наибольшая степень защиты получена для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола IV при концентрации 10.0 ммоль/л и достигает значения 97 %.

**Ключевые слова:** коррозия металла, медь, ингибиторы коррозии, гетероциклические соединения, аминотриазолы, физико-химические методы исследования

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022–2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

**Благодарности:** Аналитические и электрохимические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

**Для цитирования:** Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С. Сравнение ингибирующей активности 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 198–206. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

**For citation:** Lyapun D. V., Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Potapov A. Yu., Shikhaliev Kh. S. A comparison of the inhibitory activity of 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1*H*-1,2,4-triazoles against copper corrosion in chloride-containing environments. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 198–206. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

✉ Шихалиев Хидмет Сафарович, e-mail: shikh1961@yandex.ru

© Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С. 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Широкое использование меди в микроэлектронике и технологическом оборудовании обычно связывают с её высокой электро-, теплопроводностью и общей коррозионной стойкостью. Помимо этого, она обладает дополнительными специфическими свойствами, например, предотвращает обрастание морскими микроскопическими организмами, поскольку её ионы губительны для водорослей и моллюсков [1]. Это позволяет применять ее в судостроении, в рыбном хозяйстве и прочих сферах, подразумевающих длительную эксплуатацию металлов в подобных средах [2]. Однако, как и большинство металлов, медь подвержена коррозионному разрушению, причем для нее характерны локальные типы коррозии (питтинговая коррозия), возникающие при контакте твердой фазы с жидкой средой, содержащей, например, хлорид-ионы. Одним из самых распространенных способов уменьшения скорости разрушения при эксплуатации в различных средах является применение специальных органических ингибиторов коррозии [3].

Наибольшее практическое применение среди органических ингибиторов коррозии меди нашли гетероциклические соединения ряда азолов [4, 5]. Это связано с наличием комплекса свойств: хорошая растворимость в воде, высокая термическая стабильность, экологичность, экономичность и т. д. Ингибирующие свойства азолов [6–10] обусловлены тем, что атомы водорода, непосредственно связанные с атомом азота в азольном цикле, являются весьма подвижными. В результате существует возможность взаимодействия ингибитора с поверхностью металлов, сопровождающегося адсорбцией на ней и образованием защитных пленок [11].

Несмотря на обширный перечень уже известных соединений, для которых доказано ингибирующее действие, по-прежнему актуальна задача по поиску и исследованию свойств новых ингибиторов коррозии как для одного металла в конкретной среде, так и универсальных: для ряда металлов и сплавов, эксплуатируемых в различных условиях [12, 13].

Наиболее изученным ингибитором коррозии меди класса азолов является 1,2,3-бензотриазол [14–16], широко применяемый для защиты цветных металлов в настоящее время. Однако не только производные бензотриазола, но и некоторые другие, более гидрофильные триазолы [17] привлекают внимание исследователей для защиты меди и ее сплавов [18–19]. Так 3-ами-

но-1,2,4-триазол эффективнее бензотриазола предотвращает образование питтингов на медно-никелевом сплаве в аммиачном буферном растворе, содержащем хлориды или сульфаты [20]. Зачастую повышение эффективности таких ингибиторов достигается введением в триазольный цикл гидрофобного заместителя. Однако 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 [21, 22]. Получение ингибиторов коррозии с высокими защитными свойствами и удовлетворительной растворимостью является важной научно-практической задачей.

Цель настоящей работы – синтез соединений класса 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1H-1,2,4-триазолов, изучение и сравнение их ингибирующей активности по отношению к коррозии меди в нейтральных и кислых растворах, содержащих хлорид-ионы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Спектральные методы анализа

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  были получены на приборе Bruker DRX-500 (рабочая частота 500 МГц) в импульсном Фурье-режиме в  $\text{DMSO-d}_6$ . Химические сдвиги протонов представлены в миллионных долях (м. д.) относительно остаточных сигналов протонов дейтерорастворителя или тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Хроматографический анализ чистоты полученных соединений проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием (времяпролетный 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 –  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ , 2.5 : 97.5, 0.1 %  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , элюент В –  $\text{MeCN}$ , 0.1 %  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , скорость потока подвижной фазы 3.75 мл/мин; температура колонки 40 °С; объем инъекции 1.5 мкл.

### 2.2. Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1H-1,2,4-триазолов (I-IV) в пиридине

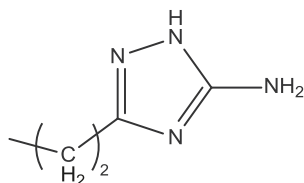
Смесь 0.1 моль гидрокарбоната аминокванидина, 0.1 моль соответствующего эфира карбоновой кислоты и 200 мл пиридина кипятили с обратным холодильником в течение 6–12 часов. Смесь охлаждали, отгоняли на роторном испарителе пиридин и перекристаллизовыва-

ли остаток из смеси петролейный эфир – изопропиловый спирт. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

### 2.3. Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1H-1,2,4-триазолов (I–IV) в бутаноле

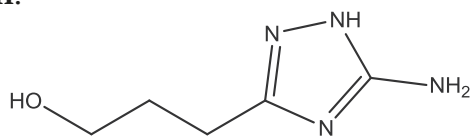
К 0.21 моль аминогуанидина добавляли 100 мл бутанола, затем порциями при перемешивании добавляли 0.21 моль соответствующей карбоновой кислоты. Смесь осторожно подогревали до 50 °С и после прекращения выделения углекислого газа кипятили с насадкой Дина-Старка. После прекращения отделения воды в ловушке реакционную массу охлаждали и отгоняли бутанол на ротаторном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из смеси петролейный эфир – изопропиловый спирт. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

#### 3-Пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазол I.



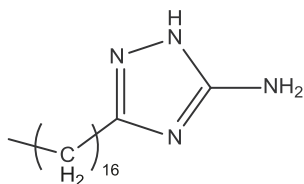
Выход 58–63 %, Т. пл. 134–136 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 0.88 (т, J = 7.5, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.52–1.57 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.36 (т, J = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.70 (с, 2H, NH<sub>2</sub>); 11.45 (с, H, NH). Найдено, m/z: 127.0984 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>. Вычислено, m/z: 127.0979 [M+H]<sup>+</sup>.

#### 3-(5-Амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ол II.



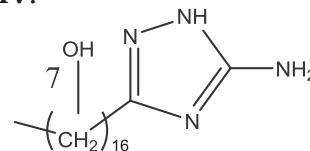
Выход 40–45 %, Т. пл. 128–130 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 1.48–1.55 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.38 (т, J = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.41 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.44 (уш.с, 1H, OH); 5.67 (с, 2H, NH<sub>2</sub>); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 143.0821 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O+H<sup>+</sup>. Вычислено, m/z: 143.0855 [M+H]<sup>+</sup>.

#### 3-Гептадецил-5-амино-1H-1,2,4-триазол III.



Выход 41–49 %, Т. пл. 99–103 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 0.85 (т, J = 7.5, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.21–1.30 (м, 28H, 14CH<sub>2</sub>); 1.52–1.59 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.37 (т, J = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.54 (с, 2H, NH<sub>2</sub>); 11.54 (с, H, NH). Найдено, m/z: 323.3180 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>. Вычислено, m/z: 323.3171.

#### 17-(5-Амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ол IV.



Выход 42–51 %, Т. пл. 102–103 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 0.85 (т, J = 7.5, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.24–1.39 (м, 12H, 6CH<sub>2</sub>); 1.53–1.60 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.77–1.81 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>); 2.38 (т, J = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.73–2.78 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>); 3.79–3.83 (м, 1H, CH); 4.44 (уш.с, 1H, OH); 5.54 (с, 2H, NH<sub>2</sub>); 11.54 (с, H, NH). Найдено, m/z: 339.3220 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O+H<sup>+</sup>. Вычислено, m/z: 339.3220.

### 2.4. Электрохимические исследования в нейтральной среде

Электрохимические измерения проводили в аэрированном боратном буферном растворе (pH = 7.40) в присутствии активирующей добавки 0.01 моль/л NaCl. Исследования в данном растворе дают возможность получить информацию о пассивирующем действии триазолов и их способности стабилизировать пассивное состояние меди в условиях конкурентной адсорбции органического ингибитора и хлорида.

Поляризационные кривые регистрировали на электроде из меди М1, армированного в эпоксидную смолу, (площадь 0.75 см<sup>2</sup>) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом (х. ч.). Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (потенциал +201 мВ относительно с. в. э). Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

После восстановления образованной на воздухе пленки оксида меди при E = –0.60 В в течение 15 мин поляризацию отключали до установления потенциала свободной коррозии E<sub>кор</sub>.

Время до наступления стационарного состояния составляло от 3 до 5 минут. Далее при перемешивании вводили раствор NaCl с концентрацией ( $C_{\text{Cl}^-}$ ) 0.01 моль/л и исследуемые ингибиторы. После установления нового значения  $E_{\text{кор}}$  в течение 3–5 минут регистрировали анодные и катодные поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с от  $E_{\text{кор}}$  в положительном и отрицательном направлениях соответственно.

Измерения для каждой концентрации вещества производили не менее 5 раз до получения воспроизводимых данных с последующей статистической обработкой результатов измерения.

### 2.5. Испытания в камере солевого тумана (нейтральная среда)

Коррозионные испытания проводили на медных пластинах (20×50 мм, толщина 0.2 мм), которые предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом (х. ч.). Защитную пленку ингибиторов получали выдержкой пластин в водном растворе с добавкой ингибиторов с концентрациями  $C_{\text{инг}} = 1.0; 5.0$  и 10.0 ммоль/л в течение 60 минут при комнатной температуре. Образцы высушивали и помещали в камеру солевого тумана. В качестве раствора (ГОСТ Р 52763-2007) использовали 5%-ный р-р NaCl (pH = 6.5–7.2), который распылялся в виде тумана внутри камеры с испытуемыми образцами. Образцы орошали раствором с периодичностью 1 час при комнатной температуре и постоянной относительной влажности воздуха в камере 95–100 %. Осмотр образцов производился 3 раза в сутки, чтобы определить время появления первого коррозионного поражения ( $\tau_{\text{кор}}$ ).

### 2.6. Гравиметрические испытания в кислой среде

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных испытаний», 9.907-83 «Методы удаления продуктов после коррозионных испытаний» на медных пластинах (20×50 мм, толщина 0.2 мм). Пластины зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом (х. ч.) и сушили фильтровальной бумагой. Эксперименты проводили в 1%-ном растворе HCl (pH = 0.55) в течение 7 суток при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов одновременно (для каждой концентрации ингибитора). Исследование антикоррозионной активности проводили для сис-

тем с концентрацией ингибитора  $C_{\text{инг}} = 1.0; 5.0$  и 10.0 ммоль/л.

Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{инг}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где  $\Delta m = m_0 - m$  ( $m_0$  – масса образца до начала эксперимента;  $m$  – масса образца после испытаний, г;  $S$  – площадь пластины, м<sup>2</sup>;  $t$  – время проведения эксперимента, сут).

Для каждого раствора определяли скорость коррозии  $k_0$  без добавки ингибитора ( $k_0$  (1%-ного р-ра HCl) = 44 г/м<sup>2</sup>·сут). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазола оценивали по величине коэффициента торможения  $\gamma = k_0/k_{\text{инг}}$  и степени защиты:

$$Z = \left[ \frac{k_0 - k_{s=3}}{k_0} \right] \cdot 100 \%,$$

где  $k_0$  и  $k_{\text{инг}}$  – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с ингибитором соответственно.

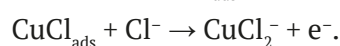
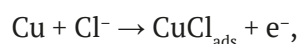
## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Электрохимические исследования в нейтральной среде

На основании результатов электрохимических измерений производили сравнение данных для раствора без добавки ингибиторов (контрольный эксперимент) и в присутствии веществ I–IV. В качестве анализируемых параметров рассматривали влияние  $C_{\text{инг}}$  на величину  $E_{\text{кор}}$ , а также на изменение плотности тока ( $i$ ) на начальных участках анодных (АПК) и катодных (КПК) поляризационных кривых.

Введение 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I в диапазоне концентраций  $C_{\text{инг}} = 0.01$ –1.00 ммоль/л приводит к смещению  $E_{\text{кор}}$  на 39–66 мВ в катодную область относительно контрольного эксперимента (табл. 1). На АПК и КПК в присутствии 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I наблюдается уменьшение плотности тока относительно контрольного эксперимента (рис. 1а). При увеличении концентрации вещества КПК не изменяются, а на АПК имеет место снижение плотности тока.

По данным [23] на начальных участках АПК происходит окисление меди с образованием комплексов по схеме:



**Таблица 1.** Стационарные значения  $E_{кор}$  меди в боратном буферном растворе (pH = 7.40) в присутствии 0.01 М NaCl и ингибиторов I–IV различной концентрации

Ингибитор	Концентрация ингибитора, $C_{ин}$ , ммоль/л			
	0.00	0.01	0.10	1.00
I	+176	+135	+110	+120
II		+181	+154	+181
III		+177	+151	–
IV		+200	+186	+175

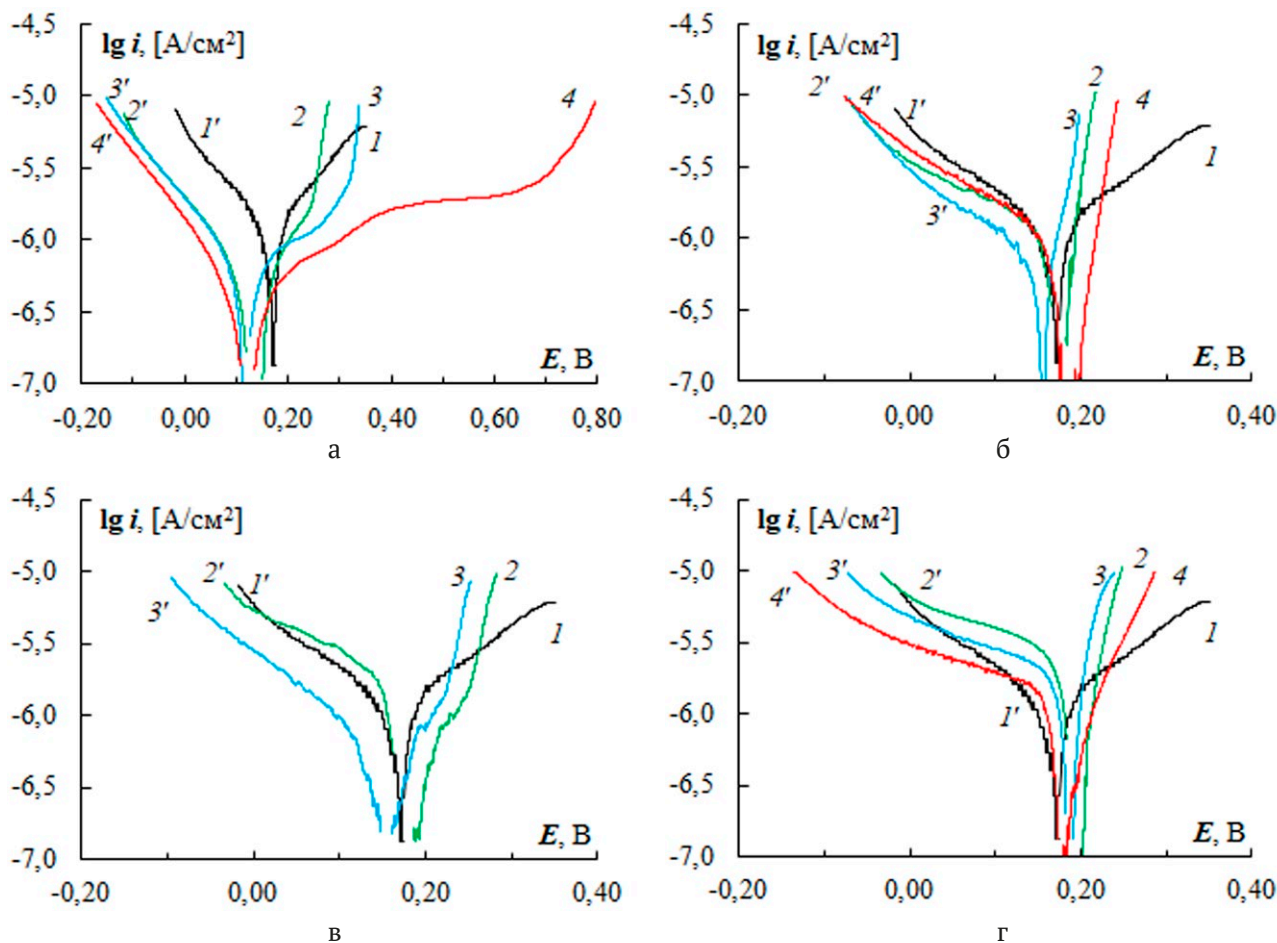
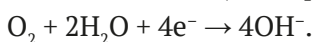


Рис. 1. Анодные (1–4) и катодные (1’–4’) поляризационные кривые, полученные на меди в боратном буфере (pH = 7.40) с 0.01 М NaCl и ингибитора 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I (а), 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола II (б), 3-гептадецил-5-амино-1H-1,2,4-триазола III (в), 17-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола IV (г) с концентрацией  $C_{ин}$  (ммоль/л): 1, 1’ – без добавки; 2, 2’ – 0.01; 3, 3’ – 0.10; 4, 4’ – 1.00

На катоде при этом протекает восстановление окислителя (кислорода воздуха):



Таким образом, введение 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I позволяет предполагать ингибирующее действие по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов с преобладающим влиянием на анодный процесс окисления металла. В диапазо-

не концентраций  $C_{ин} = 0.01–1.00$  ммоль/л наблюдается увеличение ингибирующей активности.

При добавлении 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола II и 3-гептадецил-5-амино-1H-1,2,4-триазола III изменение  $E_{кор}$  относительно контрольного эксперимента наблюдается только при  $C_{ин} = 0.10$  ммоль/л на –22 и –25 мВ соответственно (табл. 1). Плотность тока на АПК с 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-

1-олом **II** для всех изученных концентраций возрастает быстрее, чем в растворе без добавки (рис. 1б). На КПК при  $C_{ин} = 0.10$  ммоль/л получено снижение  $i$ . Т. е. незначительное ингибирующее действие может проявляться для данного вещества только при  $C_{ин} = 0.10$  ммоль/л за счет снижения скорости восстановления окислителя (кислорода воздуха).

Плотность тока на начальных участках АПК с 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолом **III** снижается относительно контрольного эксперимента (рис. 1в), на КПК различие получено при  $C_{ин} = 0.10$  ммоль/л. Таким образом, введение 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** позволяет предполагать ингибирующее действия по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов с преобладающим влиянием на анодный процесс окисления металла. В диапазоне концентраций  $C_{ин} = 0.01–0.10$  ммоль/л наблюдается увеличение ингибирующей активности, которая менее выражена, относительно 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **I**.

Введение 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV** при минимальной изученной  $C_{ин} = 0.01$  ммоль/л вызывает смещение  $E_{кор}$  на +24 мВ относительно раствора без добавки. При возрастании  $C_{ин}$  до 1.00 ммоль/л, значение  $E_{кор}$  совпадает с результатом для контрольного эксперимента. Начальные участки КПК не различимы с контрольным экспериментом. На АПК плотность тока возрастает быстрее. По результатам электрохимических измерений не представляется возможным прогнозировать инги-

бирующее действие 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV** по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов.

Таким образом, в ряду изученных производных 3-алкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов по результатам электрохимических измерений в нейтральном азрированном растворе (pH = 7.4) в присутствии 0.01 моль/л NaCl получено увеличение ингибирующей активности при отсутствии ОН-группы и уменьшении длины углеводородного радикала. В работе [24] установили снижение ингибирующей активности при увеличении длины (объема) заместителей, несмотря на повышение поверхностной активности. Авторы объяснили этот эффект пространственными затруднениями в процессе адсорбции и при образовании комплексных соединений с медью. Введение ОН-группы повышает гидрофильность молекулы.

### 3.2. Испытания в камере солевого тумана (нейтральная среда)

Результаты натурных испытаний в камере солевого тумана (периодическое орошение нейтральным хлоридным раствором) с одной стороны имеет тенденции аналогичные результатам электрохимических измерений в растворе (табл. 2). Наибольшее значение  $\tau_{кор}$  получено для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **I**. Параметр  $\tau_{кор}$  увеличивается относительно контрольного эксперимента в 10 раз при  $C_{ин} = 1.0$  ммоль/л и в 12.5 раз при  $C_{ин} = 10.0$  ммоль/л. Для медных пластин после выдержки в растворах 3-(5-ами-

**Таблица 2.** Сравнительные результаты натурных испытаний 3-замещенных 5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов **I–IV**

Ингибитор	$C_{ин}$ , ммоль/л	1 % р-р HCl			Солевой туман $\tau_{кор}$ , ч
		$k$ , г/м <sup>2</sup> -сут	$\gamma$	$Z$ , %	
Без ингибитора	0.0	44.0	1.0	-	4
<b>I</b>	1.0	43.9	1.0	3.3	40
	5.0	41.9	1.0	1.4	44
	10.0	37.3	1.1	12.2	50
	1.0	23.0	1.0	-0.7	21
<b>II</b>	5.0	22.1	1.0	2.9	30
	10.0	21.2	1.1	7.0	30
	1.0	52.7	0.8	-24.0	20
<b>III</b>	5.0	49.4	0.9	-16.2	22
	10.0	14.6	2.9	65.6	27
	1.0	1.5	16.0	93.8	15
<b>IV</b>	5.0	7.9	3.1	68.2	17
	10.0	0.7	35.3	97.2	24

но-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола **II** и 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** при  $C_{ин} = 1.0$  ммоль/л время до образования коррозионных поражений увеличивается в 5.2 и 5 раз соответственно, при  $C_{ин} = 10.0$  ммоль/л в 7.5 и 6.8 раз. Для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV**  $\tau_{кор}$  увеличивается от 3.8 до 6 раз в рассматриваемом диапазоне  $C_{ин}$ .

С другой стороны, очевидно проявление ингибирующего действия с трендом на увеличение ингибирующей активности при увеличении  $C_{ин}$ . Это может быть объяснено различиями в процедуре подготовки к эксперименту: для электрохимических измерений потенциальные ингибиторы **I–IV** вводили одновременно с активатором (хлоридами), а для испытаний в камере солевого тумана пластины меди выдерживали в растворе с добавками **I–IV** и после выдержки воздействовали хлоридным раствором.

### 3.3. Гравиметрические испытания в кислой среде

Наибольшая степень защиты (> 68%) в 1%-ном растворе HCl получена для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV**. При  $C_{ин} = 1.0$  и 10.0 ммоль/л данный параметр достигает 93 и 97 %. Для 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** только при  $C_{ин} = 10.0$  ммоль/л установлено ингибирующее действие со степенью защиты 65 %. При меньших концентрациях имеет место интенсификация коррозии на 16–24 %.

Для веществ **I, II** с коротким алкильным заместителем степень защиты составила от 0 до 12 %, т. е. они не оказывают ингибирующего действия по отношению к коррозии меди в исследуемом растворе.

Таким образом, в ряду изученных производных 3-алкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов по результатам гравиметрических испытаний в кислом аэрированном 1%-ном растворе HCl (pH = 0.55) получено увеличение ингибирующей активности при включении OH-группы и увеличении длины углеводородного радикала. Это согласуется с данными [25], где в растворе HCl, аминотриазол и его короткоцепочечные модификации проявляют невысокие защитные свойства при концентрациях до 10 ммоль/л.

## 4. Выводы

Проведен синтез и доказана структура 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов с разной длиной алкильного заместителя. Для нейтральной хлоридсодержащей сре-

ды наибольший защитный эффект получен для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола с коротким алкильным заместителем из изученных веществ. При увеличении концентрации ингибирующая активность возрастает. С увеличением длины углеводородного радикала и при введении в структуру OH-группы ингибирующая активность снижается. Данные потенциодинамических и натуральных измерений в камере солевого тумана согласуются. Для кислой среды (1%-ный раствор HCl) наиболее высокое ингибирующее действие по результатам гравиметрических измерений получено для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола с длинным алкильным заместителем с достижением степени защиты 97% при концентрации 10.0 ммоль/л. При уменьшении длины углеводородного радикала и отсутствии OH-группы степень защиты снижается.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

- Isei M. O., Stevens D., Kamunde C. Temperature rise and copper exposure reduce heart mitochondrial reactive oxygen species scavenging capacity. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2021;243: 108999. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2021.108999>
- Коршунова Т. *Медь и медные сплавы*. М.; Инфа-Инженерия; 2020. 156 с.
- Tasić Ž. Z., Petrović Mihajlović M. B., Radovanić M. B., Antonijević M. M. New trends in corrosion protection of copper. *Chemical Papers*. 2019;73: 2103–2132. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00774-1>
- Kear G., Barker B. D., Walsh F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review. *Corrosion Science*. 2004;46: 109–135. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00257-3)
- Finsgar M., Milosev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*. 2010;52: 2737–2749. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
- Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов. *Успехи химии*. 2008;77(3):

227–241. <https://doi.org/10.1070/RC2008v-077n03ABEH003753>

7. Kuznetsov Yu. I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part V. 1H-1,2,4-triazole and its derivatives. Copper and its alloys. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(3): 965–979. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-5>

8. Schapira J., Vincent J., Lovy Aime L. R. *New application of aminotriazole, composition containing it and process for its use*. Патент FR No. 2656630, Publ. 05.07.1991.

9. Кузнецов Ю. И., Авдеев Ю. Г., Зель О. О. *Ингибитор кислотной коррозии металлов*. Патент РФ, № 2539129. Оpubл. 10.01.2015, бюл. № 1.

10. Кузнецов Ю. И., Фролова Л. В., Авдеев Ю. Г., Андреев Н. Н., Зель О. О. *Ингибитор сероводородной коррозии и наводороживания металлического оборудования*. Патент РФ, № 2539132. Оpubл. 10.01.2015, бюл. № 1.

11. Макарычев Ю. Б., Архипушкин И. А., Карпухина Т. А., Шихалиев Х. С., Казанский Л. П. Формирование некоторыми азолами защитных нанослоев на поверхности цинка из водных растворов. Ч. 1. *Коррозия: материалы, защита*. 2016;2: 20–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25501817>

12. 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. *Corrosion Science*. 2011;53: 3092–3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>

13. Finšgar M. EQCM and XPS analysis of 1, 2, 4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution. *Corrosion Science*. 2013;77: 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.026>

14. Skrypnikova E. A., Kaluzhina S. A., Agafonova L. E. Inhibition of copper pitting corrosion in alkaline sulphate media by benzotriazole at elevated temperatures. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(1): 59–65. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065>

15. Dugdale I., Cotton J. B. An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole. *Corrosion Science*. 1963;2(1): 69–75. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(63)80001-3)

16. Poling G. W. Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu. *Corrosion Science*. 1970;10: 359–370. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(70)80026-9)

17. Goncharova O. A., Luchkin A. Yu., Andreev N. N., Andreeva N. P., Vesely S. S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*.

2018;7(4): 657–672. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12>

18. Kuznetsov Yu. I. New possibilities of metal corrosion inhibition by organic heterocyclic compounds. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2012;1(1): 3–15. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-003-015>

19. Kuznetsov Y. I., Shikhaliev K. S., Agafonkina M. O., Andreeva N. P., Arkhipushkin I. A., Potapov A. Y., Kazansky L. P. Effect of substituents in 5-R-3-amino-1,2,4-triazoles on the chemisorption on copper surface in neutral media. *Corrosion engineering science and technology*. 2021;56(1): 50–60. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1807087>

20. Es-Salah K., Keddam M., Rahmouni K., Srihari A., Takenouti H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*. 2004;49 (17–18): 2771–2778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.038>

21. 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. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;105: 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.007>

22. 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. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8: 2491–2503. Режим доступа: <http://electrochemsci.org/papers/vol8/80202491.pdf>

23. Lee H. P. Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media. *Journal of the Electrochemical Society*. 1986;133(10): 2035. <https://doi.org/10.1149/1.2108335>

24. Kuznetsov Yu. I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part V. 1H-1, 2, 4-Triazole and its derivatives. Copper and its alloys. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11: 965–979. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-5>

25. El Issami S. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M par les composés organiques de type triazole. Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds. *Annales de Chimie Science Des Matériaux*. 2002;27(4): 63–72. [https://doi.org/10.1016/s0151-9107\(02\)80019-8](https://doi.org/10.1016/s0151-9107(02)80019-8)

## Информация об авторах

Ляпун Денис Викторович, инженер кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5187-124X>  
dshef@yandex.ru



*Кружилин Алексей Александрович*, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>

[kruzhilin.alexey@gmail.com](mailto:kruzhilin.alexey@gmail.com)

*Шевцов Дмитрий Сергеевич*, м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>

[shevtsov@chem.vsu.ru](mailto:shevtsov@chem.vsu.ru)

*Потапов Андрей Юрьевич*, д. х. н., заведующий лабораторией органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

[pistones@mail.ru](mailto:pistones@mail.ru)

*Шихалиев Хидмет Сафарович*, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

[shikh1961@yandex.ru](mailto:shikh1961@yandex.ru)

*Поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 30.01.2023; принята к публикации 15.02.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.*