

Таким чином, тозилати арилдіазонію є більш м'якими, але і водночас високореакційноздатними сполуками, які можна використовувати як ефективні арилюючі реагенти в реакціях дедіазоніювання в присутності нуклеofilів. Особливо корисними будуть дані реагенти в реакціях з ненасиченими сполуками в присутності сильних нуклеofilів (реакціях аніонарилювання) [5], адже для їх проведення необхідна досить низька температура, яка іноді сягає нижче -30°C , що потребує активного охолодження реакційних сумішей. Зокрема, реакції тіюціанато-, О-алікілдитіокарбонато- та N,N-діетилдитіокарбаматоарилювання в більшості випадків, відбуваються енергійно при низьких температурах і є сильно екзотермічними. Зменшення швидкості взаємодії позитивно впливатиме на регіоселективність даних реакцій і дозволяє здійснювати їх кінетичний контроль.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук **1-4** записані у вазеліновій олії (нуйолі) на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$. Спектри ^1H ЯМР отримані в $\text{DMSO}-d_6$ на приладі Bruker Avance DRX-500 (500 МГц), зовнішній стандарт – TMS. Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UV-254 (елюенти – бензол : метанол (3:1), метанол : ацетон : хлороформ (2:1:1)).

4-Метилфенілтрифлуорометилсульфід (1)

До 1.9 г (0.011 моля) триметиламоній трифлуорометилсульфіду і 0.2 г (0.0005 моля) гексагідрату купрум(II) тетрафлуороборату в 75 мл водно-ацетонової (1:1) суміші при охолодженні до -20°C додавали невеликими порціями 3.3 г (0.011 моля) тозилату 4-метилфенілдіазонію. Азот виділявся впродовж 30 хв. при температурі -5°C . Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 30 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили безводним хлоридом кальцію CaCl_2 , залишок витримували при -25°C впродовж 2 діб в результаті чого проходила його повна кристалізація. Після перекристалізації одержаної твердої фази з хлороформу одержали 1.6 г (74%) сполуки **1** у вигляді безбарвних кристалів з температурою плавлення $99-101^{\circ}\text{C}$. ІЧ-спектр (ν , см^{-1}): 1204, 1484 ($-\text{S}-\text{CF}_3$), 808 (δ_{CH} бензольних ядер). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.ч.): 7.36 д, 7.18 д (4H, C_6H_4); 2.31 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Знайдено, %: S 16.73. $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{S}$. Обчислено, %: S 16.68.

Сполука **1** з виходом 56% одержана також на основі тетрафлуороборату 4-метилфенілдіазонію.

4-Хлорофенілтрифлуорометилсульфід (**2**), 4-бромфенілтрифлуорометилсульфід (**3**) і 4-нітрофенілтрифлуорометилсульфід (**4**) синтезовані за аналогічною методикою.

Продукти дедіазоніювання **1-4** також були синтезовані в некаталітичних умовах (без додавання в реакційну суміш купрум(II) тетрафлуороборату).

Перелік інформаційних джерел

1. Mo F., Qiu D., Zhang L., Wang J. Recent development of aryl diazonium chemistry for the derivatization of aromatic compounds. *Chemical Reviews*. 2021. V. 121(10). P. 5741-5829.
2. Mihelač M., Siljanovska A., Košmrlj J. A convenient approach to arenediazonium tosylates. *Dyes and Pigments*. 2021. V. 184. P. 108726.
3. Adams D. J., Clark J. H. Preparation of trifluoromethyl aryl sulfides using silver (I) trifluoromethanethiolate and an inorganic iodide. *Journal of Organic Chemistry*. 2000. V. 65(5). P. 1456-1460.
4. Xu X. H., Matsuzaki K., Shibata N. Synthetic methods for compounds having CF₃-S units on carbon by trifluoromethylation, trifluoromethylthiolation, triflylation, and related reactions. *Chemical reviews*. 2015. V. 115(2). P. 731-764.
5. Grishchuk B. D., Gorbovyi P. M., Baranovskyi V. S., Ganushak M. I. Catalytic and non-catalytic reactions of diazonium aromatic salts with alkenes in the presence of nucleophiles. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*. 2008. Vol. 6 (3). P. 16-32.

УДК 620.197.3

Бондар О.С., Завада Д.М., Курмакова І.М.

Національний університет „Чернігівський колегіум” імені Т.Г.Шевченка

ПРОТИКОРОЗІЙНА ДІЯ ПОХІДНИХ ОКСОДІАЗОЛУ У КИСЛОМУ ХЛОРИДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Досліджено інгібувальну дію похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну при електрохімічній корозії сталі у кислому хлоридному середовищі, яка залежить від ступеня протонування та форми існування молекул. Сполуки, які у корозивному середовищі є протонованими по атому Нітрогену оксодіазольного циклу виявляють ступінь захисту від електрохімічної корозії до 92%, переважно гальмуючи анодний процес розчинення металу.

Ключові слова: корозія, інгібітори, похідні оксодіазолу.

The inhibitory effects of 1,2,4-oxodiazole-3-amine derivatives on the electrochemical corrosion of steel in an acid chloride medium have been investigated. The effectiveness of these compounds depends on the degree of protonation and their molecular form. Compounds that are protonated at the Nitrogen atom of the oxodiazole

ring in corrosive medium can provide up to 92% protection against electrochemical corrosion primarily by inhibiting the anodic process of metal dissolution.

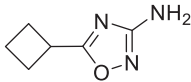
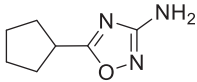
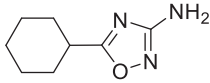
Keywords: corrosion, inhibitors, oxadiazole derivatives.

Корозія металів є однією з найбільш серйозних проблем у багатьох галузях промисловості [1]. Розуміння механізмів протікання корозії, а також розробка ефективних методів захисту є важливим завданням забезпечення довговічності та безпеки металевих конструкцій і виробів. Використання інгібіторів є одним з найпоширеніших методів запобігання корозії металу. Переважна більшість відомих інгібіторів корозії є органічними сполуками, що містять атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру. Перспективними для пошуку нових ефективних інгібіторів є циклічні сполуки з двома гетероатомами, зокрема похідні оксодіазолу. Ефективність речовин цього ряду у кислих середовищах досліджена в роботах [2-4], що робить перспективними синтез нових похідних та вивчення їх протикорозійних властивостей [5].

Метою роботи було дослідити вплив похідних оксодіазолу на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційних сталей в кислому хлоридному середовищі.

Для дослідження було обрано ряд похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу, формули яких наведено у табл.1.

Таблиця 1

№	Структурна формула	Назва за IUPAC
1		5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін
2		5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін
3		5-(циклогексил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін

Сполуки синтезовано та надано для дослідження співробітником ТОВ НВП «Укроргсинтез» (м.Чернігів) О.П. Макеєм.

Електрохімічні дослідження проводили з використанням потенціостату-гальваностату PGstat500n та трьохелектродної комірки з розділеним катодним і анодним простором. Використовували електроди: робочий – сталь 10 (площа 0,65 см²), допоміжний – Pt, порівняння – хлоридсрібний (E = 0,22 В).

Дослідження проводили при температурі 293К. В якості корозивного середовища використовували 1М розчин HCl. Концентрація аміно-1,2,4-оксодіазолів становила 20 мг/л. Знімали катодну (від потенціалу вільної корозії (Est) до 800 мВ) та анодну (від потенціалу вільної корозії (Est) до 200 мВ) поляризаційні криві при швидкості подачі потенціалу 10 мВ/с. Потенціал вільної електрохімічної

корозії наведено відносно хлоридсрібного електроду. Для реєстрації струму використовували програмне забезпечення PGstat500n. Для оцінки ефективності дії речовин та їх впливу на корозійно-електрохімічну поведінку сталі будували графічні залежності потенціалу від логарифму густини струму (напівлогарифмічні координати), та проводили розрахунки. Визначали потенціал та струм електрохімічної корозії (E_{st} , i_{st}), катодного (E_k , i_k) та анодного (E_a , i_a) парціальних процесів. Розраховували відповідні коефіцієнти гальмування (γ_s , γ_k , γ_a) корозійного процесу, ступінь захисту (Z_s , Z_k , Z_a)/.

Константи рівняння Тафеля b_k , та b_a визначали при математичній обробці експериментальних значень струму та потенціалів, які відповідають початковим прямолінійним катодним та анодним ділянкам поляризаційної кривої.

Ступінь протонування молекул аміно-1,2,4-оксодіазолу оцінювали за допомогою програми ACDLogD (ACDLabs 6.00, Advanced Chemistry Development Inc.)

Результати впливу похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну на електрохімічні параметри процесу корозії сталі у 1М розчині HCl та їх захисна дія представлено в табл. 2 та табл. 3

Таблиця 2

Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 10 у 1М HCl без та за присутності похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну

Середовище	Показники					
	b_k	b_a	E_{st} , В	i_{st} , А/м ²	i_a , А/м ²	i_k А/м ²
1М HCl	0,16	0,06	-0,32	2	17,78	3,98
1М HCl + 1	0,16	0,04	-0,27	0,16	1,99	3,98
1М HCl + 2	0,16	0,06	-0,28	0,6	2,51	2,51
1М HCl + 3	0,16	0,06	-0,33	2	25,1	3,98

Примітка, i_a визначали при $E = -0,25$ В; i_k - при $E = -0,36$ В.

Встановлено, що досліджені похідні 1,2,4-оксодіазол-3-аміну зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії сталі 10 в анодну ділянку до 40 мВ. Введення в корозивне середовище речовин не змінює нахил катодної кривої. Сполука 1 змінює механізм протікання анодного процесу.

Таблиця 3

Коефіцієнти гальмування та захисні ефекти похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну оксодіазолу за умов електрохімічної корозії сталі 10

Сполука	γ_{st}	Z_{st} , %	γ_a	Z_a	γ_k	Z_k
1	12,5	92	8,93	88,8	1	-
2	3,33	70	7,08	85,9	1,59	37,1
3	1	-	0,71	-	1	-

Захисну дію проявляють лише сполуки 1 та 2, для яких переважним є гальмування анодного процесу. Досліджені речовини практично не впливають на катодну реакцію.

Оцінка ступеня протонування молекул показала, що у досліджуваному середовищі ($\text{pH} = 0$) молекули речовин 1 та 3 є протонованими по атому Нітрогену оксодізольного циклу. Це сприяє їх електростатичної взаємодії з негативно зарядженою поверхнею сталі, що забезпечує їх захисну дію. В той же час молекула речовини 2 при зазначеному pH знаходиться у непроторованій формі, що ускладнює утворенню захисних шарів на поверхні сталі та пояснює відсутність інгібувальної дії.

Таким чином, інгібувальна дія похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну при електрохімічній корозії сталі у кислому хлоридному середовищі залежить від ступеня протонування та форми існування молекул.

Перелік інформаційних джерел:

1. Revie R., Uhling H. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4th ed. Hoboken : Wiley & Sons, Incorporated, 2008. 512 p.
2. 2,5-Bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole as efficient organic corrosion inhibitor for carbon steel in normal hydrochloric acid medium: Influence of the temperature on the inhibition process / H. Jafil, E. Ech-chihbi, I. Nadi et al. Moroccan Journal of Chemistry. 2024. Vol.12(3). P.1172-1191.
3. Newly synthesized oxadiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical approaches / S. Kumar, V. Kalia, M. Goyal et al. Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 357. P. 119077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119077>
4. Corrosion Inhibitive Properties of 5-(4-Aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol and 5-(4-Methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol on Mild Steel in 1.0 M HCl Solution / V. Kalia, P. Kumar, S. Kumar et al. Asian Journal of Chemistry. 2021. Vol. 33, No. 12. P. 2953-2964. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.23394>
5. Бондар О.С., Завада Д.М., Курмакова І. М. Композиції наночасток міді та похідних оксодіазолу як інгібітори корозії сталі в кислому хлоридному середовищі. XVIII Полтавські хімічні читання: Збірник наукових праць Всеукраїнської науковопрактичної конференції, (Полтава, 12 – 13 березня 2025 р.) / М-во освіти і науки України, Полтав. нац. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка [та ін.]. Полтава: Редакційно-видавничий відділ ПНПУ імені В. Г. Короленка. 2025. С. 6-8.