



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 145592

(13) U

(51) МПК

C07D 513/08 (2006.01)

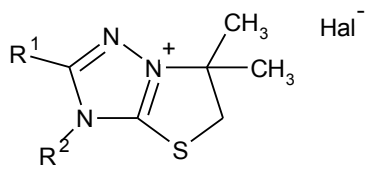
C23F 11/14 (2006.01)

C23F 11/16 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2020 04169****(22)** Дата подання заявки: **08.07.2020****(24)** Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **29.12.2020****(46)** Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **28.12.2020, Бюл.№ 24****(72)** Винахідник(и):**Фізер Максим Михайлович (UA),
Сливка Михайло Васильович (UA),
Фізер Оксана Іванівна (UA)****(73)** Володілець (володільці):**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)****(54) ЗАСТОСУВАННЯ СОЛЕЙ 2,3-ДИЗАМІЩЕНИХ-6,6-ДИМЕТИЛ-5,6-ДИГІДРО-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2-b][1,2,4]ТРИАЗОЛ-7-ІЮ ЯК ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ СТАЛІ****(57)** Реферат:

Застосування солей 2,3-дизаміщених-6,6-диметил-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію, загальної формули:



де Hal⁻ є аніоном галогену Cl⁻, Br⁻;

R¹ є Alk;

R² є Ar,

як інгібіторів корозії сталі.

UA 145592 U

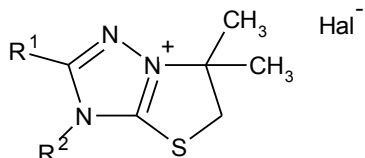
Корисна модель стосується органічної хімії, а саме застосування солей 2,3-дизаміщених-6,6-диметил-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію як інгібіторів корозії сталі.

Відомі способи синтезу конденсованих солей [1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію методом електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації [1], які мають бактерицидну активність. Дані про інгібуючу активність кислотної корозії сталі речовин класу [1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазолів у науковій, науково-технічній та патентній літературі відсутні. В літературі описані структурні аналоги інших гетероциклів, що є четвертинними амонієвими солями та можуть мати інгібуючу активність корозії металів [2, 3], однак, недоліками їх є висока токсичність [4, 5] і складний кошторисний спосіб одержання [2].

Найближчим аналогом за технічною суттю та ефектом, який досягається, є катіонна поверхнево-активна речовина - цетилпіридиній хлорид, який є четвертинною гетероциклічною амонієвою сіллю [6] і проявляє інгібуючу активність корозії сталі [3], проте, недоліками використання цетилпіридинію хлориду, є його низька інгібуюча активність при низьких концентраціях (при 30 °C і концентрації 10⁻⁵ моль/л ступінь захисту складає лише 68 %) та висока токсичність високо-концентрованих розчинів.

Задача корисної моделі полягає в застосуванні солей [1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазолію, які мають високу інгібуючу активність кислотної корозії сталі при низьких концентраціях.

Поставлена задача вирішується тим, що запропоновано солі 2,3-дизаміщених-6,6-диметил-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію, загальної формули:



де Hal⁻ є аніоном галогену Cl⁻, Br⁻;

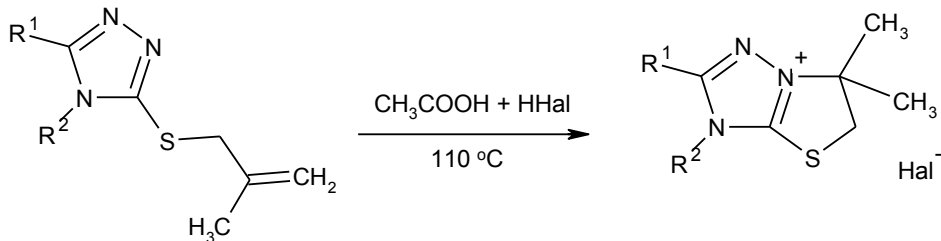
R¹ є Alk;

R² є Ar,

як інгібіторів корозії сталі.

Суть корисної моделі досягається таким чином.

Сполуки синтезували при нагріванні 4,5-дизаміщених-3-металітїо-1,2,4-триазол-3-тіонів у суміші оцтової та концентрованого водного розчину галогеноводневої кислоти (1:1) при температурі кипіння, протягом 1-2 годин:



R¹ = Alkyl, R² = Ar, Hal⁻ = аніон галогену (Cl⁻ або Br⁻)

Загальна методика одержання сполук.

Суміш 0,01 моль 4,5-дизаміщеного-3-металітїо-1,2,4-триазолу можна отримати за методикою [7], із відповідних 5-заміщених 4-феніл-1,2,4-триазол-3-тіонів, синтез яких також описаний [8], розчиняють у суміші 10 мл оцтової кислоти та 10 мл соляної кислоти (33 %-й розчин) або бромистоводневої кислоти (40 %-й розчин). Результуючу суміш нагрівають протягом 1-2 годин при температурі кипіння. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури і цільовий продукт осаджують холодною водою, у вигляді білого порошку.

Сполука I. 6,6-Диметил-2-пентил-3-феніл-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію бромід. Т.топл. 198-199 °C. Вихід 2,33 г (61 %). Елементний аналіз: знайдено, %: C 53,2; H 6,6; N 10,8; C₁₇H₂₄BrN₃S, вираховано, %: C 53,4; H 6,3; N 11,0. ІЧ спектр, ν, см⁻¹ Δ: 2900-3050 (C-H). ПМР спектр в ДМСО-Д6, у м.ч.: 0,81 (3H, т, CH₃), 1,17-1,21 (4H, м, 2CH₂), 1,55 (2H, м, CH₂), 1,67 (6H, с, 2CH₃), 2,72 (2H, т, CH₂), 4,17 (2H, с, SCH₂), 7,76 (5H, с, C₆H₅).

Сполука II. 2-Гептил-6,6-диметил-3-феніл-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію бромід. Т.топл. 178-179 °C. Вихід 2,79 г (68 %). Знайдено, %: C 55,4; H 7,2; N 10,2. C₁₉H₂₈BrN₃S. Вираховано, %: C 55,6; H 6,9; N 10,2. ІЧ спектр, ν, см⁻¹ Δ: 2900-3050 (C-H). ПМР спектр в ДМСО-Д6, у м.ч.: 0,81 (3H, т, CH₃), 1,16-1,24 (8H, м, 4CH₂), 1,54 (2H, м, CH₂), 1,68 (6H, с, 2CH₃), 2,70 (2H, т, CH₂), 4,19 (2H, с, SCH₂), 7,72 (5H, с, C₆H₅).

Сполука III. 6,6-Диметил-2-пентадецил-3-феніл-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію бромід. Т.топл. 132-134 °С. Вихід 2,79 г (87 %). Знайдено, %: С 62,2; Н 8,7; N 7,8. $C_{27}H_{44}BrN_3S$. Вирахувано, %: С 62,1; Н 8,5; N 8,0. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} Δ : 2900-3050 (С-Н). ПМР спектр в ДМСО- d_6 , у м.ч.: 0,80 (3H, т, CH_3), 1,16-1,24 (24H, м, $12CH_2$), 1,54 (2H, м, CH_2), 1,67 (6H, с, $2CH_3$), 2,69 (2H, т, CH_2), 4,21 (2H, с, SCH_2), 7,69 (5H, с, C_6H_5).

Сполука IV. 2-Гептадецил-6,6-диметил-3-феніл-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію хлорид. Т.топл. 115-116 °С. Вихід 4,25 г (84 %). Знайдено, %: С 69,0; Н 9,9; N 8,1. $C_{29}H_{48}ClN_3S$. Вирахувано, %: С 68,8; Н 9,6; N 8,3. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} Δ : 2900-3050 (С-Н). ПМР спектр в ДМСО- d_6 , у м.ч.: 0,82 (3H, т, CH_3), 1,12-1,26 (28H, м, $14CH_2$), 1,56 (2H, м, CH_2), 1,70 (6H, с, $2CH_3$), 2,70 (2H, т, CH_2), 4,20 (2H, с, SCH_2), 7,73 (5H, с, C_6H_5).

Одержані цільові сполуки I-IV, які проявляють властивості катіонних поверхнево-активних речовин, є білими аморфними порошками, будова яких підтверджена елементним аналізом, ІЧ-та ПМР-спектрами.

Дослідження антикорозійної активності синтезованих речовин проводили згідно з відомою методикою [9], на модельних зразках сталі (ст. 08 кп, 5 категорії, ГВ) розміром 60×20×0,8 мм. Як корозійне середовище використовують 10 %-ні водні розчини сірчаної кислоти. Швидкість кородування визначали гравіметричним методом, на п'яти паралельних дослідах. Ефективність інгібуючої дії оцінювали за величиною ступеня захисту (Z, %):

$$Z = (K_0 - K) / K_0 \times 100 \%,$$

де K_0 та K - це швидкості розчинення зразку сталі в агресивному кислотному середовищі без інгібітора та з інгібітором, відповідно. K_0 та K вимірюються в $г/(м^2 \times год.)$.

Дослідження проводились протягом 6 та 2 годин відповідно, при температурах 30 та 40 °С. Отримані дані показали, що сполуки I-IV забезпечують захист м'якої сталі в 10 %-ому розчині сірчаної кислоти при концентраціях 10^{-3} - 10^{-5} моль/л, дані представлено у таблиці.

Таблиця

Антикорозійна активність (Z, %) бромідних солей 2-заміщених-6,6-диметил-3-феніл-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію I-IV знайдена для зразків сталі (ст. 08 кп, 5 категорії, ГВ) відносно до 10 %-ого розчину сірчаної кислоти. Дані по цетилпіридинію хлориду наведено для порівняння як найближчий аналог [3]

Температура	30 °С			40 °С		
Концентрація Речовина	10^{-5} моль/л	10^{-4} моль/л	10^{-3} моль/л	10^{-5} моль/л	10^{-4} моль/л	10^{-3} моль/л
I	75	82	90	78	90	92
II	80	83	85	85	87	87
III	86	93	97	90	92	96
IV	85	94	97	89	92	97
Цетилпіридиній хлорид	68	90	94	79	95	97

Як видно з таблиці, пропоновані сполуки I-IV є ефективними при корозії сталі в сірчано-кислих середовищах при 30-40 °С, їх активність значно перевищує антикорозійну активність найближчого аналога - цетилпіридинію хлориду, за низьких концентрацій.

Таким чином, позитивний ефект корисної моделі полягає в розширенні асортименту інгібіторів корозії сталі, які були б ефективними в кислих середовищах.

Запропоновані сполуки проявляють інгібуючу активність у 10 %-ому розчині сірчаної кислоти та можуть використовуватися для антикорозійного захисту виробів із вуглецевої сталі, наприклад медичних інструментів, або різноманітного устаткування.

Джерела інформації:

1. Mikhailo Slivka, Nataliya Korol, Valerij Pantyo, Vjacheslav Baumer, Vasil Lendel. Regio- and stereoselective synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium salts via electrophilic heterocyclization of 3-Spropargylthio-4H-1,2,4-triazoles and their antimicrobial activity. - Heterocyclic Communication, 2017. - № 23(2). - P. 109-113.

2. Ірина Р.В. 2-Піридилзаміщені-5(6)-бензоілбензімідазоли та йодетилат 2-(піридил-4)-5(6)-бензоілбензімідазолу як інгібітори корозії сталі в розчинах соляної кислоти. Патент на винахід № 28832, 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

3. Asem A. Atia, Mahmoud M. Saleh, Inhibition of acid corrosion of steel using cetylpyridinium chloride. / Journal of Applied Electrochemistry, 2003. - № 33. - P. 171-177. - найближчий аналог.

4. G.H.Y. Lin, K.A. Voss, T.J. Davidson. Acute inhalation toxicity of cetylpyridinium chloride. - Food and Chemical Toxicology, 1991. - № 29(12). - P. 851-854.

5. Chan Jin Park, Sang Ha Song, Dae Han Kim, Myung Chan Gye. Developmental and acute toxicity of cetylpyridinium chloride in Bombina orientalis (Amphibia: Anura). - Aquatic Toxicology, 2016. - № 177. - P. 446-453.

6. Oksana Paley. Cetylpyridinium chloride // Synlett, 2014. - № 25(4). - P. 599-600.

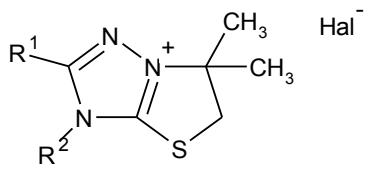
7. M.V. Slivka, N.I. Korol, I.F. Rusin, V.G. Lendel. Synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium and [1,2,4]triazolo[5,1-b][1,3]thiazin-4-ium salts via regioselective electrophilic cyclization of 3-[(2-alken-1-yl)sulfanyl]-4H-1,2,4-triazoles. - Heterocyclic Communications, 2016. - № 21. - P. 397-401.

10. 8. Hamid Beyzaei, Maryam Ghanbari Kudeyani, Hojat Samareh Delaram, Reza Aryan. Synthesis, antimicrobial and antioxidant evaluation, and molecular docking study of 4,5-disubstituted 1,2,4-triazole-3-thiones. / Journal of Molecular Structure, 2020. - № 1215. - 128273.

15. 9. Унифицированная методика промышленных испытаний ингибиторов и пенообразователей, применяемых при травлении стали в неокислительных минеральных кислотах". - Дніпропетровськ: ДМеТи, 1978. - 48 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Застосування солей 2,3-дизаміщених-6,6-диметил-5,6-дигідро-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-7-ію, загальної формули:



25 де Hal⁻ є аніоном галогену Cl⁻, Br⁻;
R¹ є Alk;
R² є Ar,
як інгібіторів корозії сталі.