

УДК 620.193.8+620.197.3

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯК КРИТЕРІЙ ЕФЕКТИВНОСТІ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ З АНТИМІКРОБНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЗА ІНГІБУВАННЯ БІОКОРОЗІЇ СТАЛІ

*І. М. КУРМАКОВА, О. С. БОНДАР, Н. Р. ДЕМЧЕНКО*

*Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка*

Досліджено інгібувальні властивості четвертинних солей піридинію, імідазопіридинію та імідазоазепінію, які гальмують корозію сталі СтЗпс, спричинену сульфатвідновлювальними бактеріями роду *Desulfovibrio* – основного компонента природних корозійно-агресивних угруповань ґрунту. Виявлено, що критерієм ефективності цих солей під час біокорозії маловуглецевої сталі є їх реакційна здатність, яку характеризують заряди на адсорбційно-реакційних центрах, дипольний момент та енергетична щільність. Встановлено кореляційну залежність ступеня захисту від енергетичної щільності.

**Ключові слова:** *четвертинні солі, інгібітор корозії, біоцидна дія.*

Сучасні дослідження нових інгібіторів корозії сталі, що пропонують для різних агресивних середовищ, передбачають встановлення зв'язку їх протикорозійної дії з квантово-хімічними характеристиками молекул [1]. Цей підхід, розвинутий у працях Ю. Г. Скрипника [2], Т. Ф. Дорошенко [3], Г. Х. Авада [4] та ін., дав можливість прогнозувати ефективність сполук залежно від будови молекул під час захисту від корозії, зокрема, в кислотних середовищах. Біокорозію сталі, що займає до 80% від усіх корозійних руйнувань [5], відрізняє те, що тут переважає мікробіологічний чинник [6]. Тому важливою властивістю ефективного інгібітора біокорозії є антимікробна дія, яка залежить від будови молекули, концентрації речовини, фізіологічних особливостей бактерій тощо [7]. Під час взаємодії з мікроорганізмами біоцид або проникає в клітину, де впливає на метаболізм, або лише занурюється в біліпідний шар мембрани і блокує її діяльність [6].

Під час інгібуння мікробної корозії металів сполуками з біоцидною дією відбуваються конкуруючі процеси: адсорбція частинок інгібітора на поверхні металу, що призводить до утворення захисної плівки, зміни будови подвійного електричного шару та кінетики електрохімічних реакцій; адсорбція частинок інгібітора на поверхні бактеріальної клітини, що є першим етапом взаємодії інгібітора-біоциду з мікроорганізмами; хемотаксис бактерій та формування на металевій поверхні біоплівки, мікроорганізми в якій стають витриваліші до дії біоциду [8, 9].

Антимікробні властивості та захисна дія органічних сполук під час мікробної корозії сталі не завжди корелюють [10, 11]. Йде пошук залежностей їх інгібувальної дії від їхніх характеристик, що важливо для прогнозування захисних властивостей і створення нових інгібіторів [12–14]. При цьому залишається проблематично і актуально встановити визначальну характеристику будови молекули ефективного інгібітора.

Запропоновано [15–17] нові четвертинні солі піридинію та імідазоазепінію з антимікробною дією до сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) роду *Desulfovibrio*, які переважають у корозійно-агресивних угрупованнях ґрунту.

Таблиця 1. Четвертинні солі

ЧСП		Позначення і відповідний радикал			
Загальна формула	ЧСП-I	ЧСП-II	ЧСП-III	ЧСП-IV	ЧСП-V
ЧСП		Позначення і відповідний радикал			
Загальна формула	ЧСП-I	ЧСП-II	ЧСП-III	ЧСП-III	
	-H	-H	-Br	-OCH3	
ЧСІА		Позначення і відповідні радикали			
Загальна формула	ЧСІА-I	ЧСІА-II		ЧСІА-III	
	R-	R1-	R-	R1-	R1-
	-H	-H	-Cl	-H	-Cl

Мета досліджень – визначити квантово-хімічні характеристики будови молекули гетероциклічних солей з антимікробними властивостями, які зумовлюють їх ефективну інгібувальну дію під час біокорозії маловуглецевої сталі, на прикладі похідних піридинію, імідазопіридинію та імідазоазепінію.

**Методи випробувань.** Протикорозійні властивості четвертинних солей піридинію (ЧСП), імідазопіридинію (ЧСІП) та імідазоазепінію (ЧСІА) за умов біокорозії маловуглецевої сталі СтЗпс (пластини 24 cm<sup>2</sup>) вивчали гравіметричним методом [18].

У табл. 1 наведені їх формули з нумерацією атомів нітрогену. Четвертинні солі синтезували під керівництвом проф. А. М. Демченка за методиками, описаними раніше [19, 20]. Будову сполук підтверджують методи ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопії (Bruker-300) та хромато-мас-спектрометричний аналіз (LC/MSD, прилад серії Agilent 1200 (США) з мас-спектрометричним детектором Mass Quad G1956B (Agilent Technologies inc.) із позитивною та негативною іонізацією).

Як корозивне використовували середовище Постгейта “В”, інокульоване тридобовою культурою СВБ роду *Desulfovibrio* (експоненційна фаза росту), в якому переважно протікає біокорозія. Концентрація інокуляту становила 10% від об’єму середовища. Кількість СВБ в ньому 10<sup>6</sup>...10<sup>8</sup> cell/ml. Культуру СВБ виділили з феросфери кородівного газопроводу.

Концентрація інгібітора 1 g/l; час випробувань 240 h; температура 301 К. За результатами випробувань розраховували швидкість корозії ( $K_m$ , g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>), глибинний показник (П, mm<sup>-1</sup>·year), коефіцієнт гальмування ( $\gamma$ ) та ступінь захисту (Z, %). Статистичну обробку експериментальних даних, одержаних гравіметричним методом з повторюваністю  $n = 5$ , виконували для рівня значущості 0,05, використовуючи програму Excel. Відносне їх відхилення (швидкість корозії) не перевищувала 10%.

Антимікробні властивості досліджували методом дифузії в агар, застосовуючи паперові диски (діаметром 6 mm), просочені розчинами четвертинних солей. Концентрація розчинів 0,1; 0,2 та 2%. Диски розміщували на поверхні щільного поживного середовища, заздалегідь інокульованого культурою СВБ. За діаметром зони затримки росту мікроорганізмів визначали діаметр зони пригнічення розвитку бактерій ( $d$ , mm).

Кількість бактерій у корозивному середовищі та біоплівці, сформованій на поверхні металу, визначали методом граничних десятикратних розведень [21]. Клітини біоплівки, що прикріпилися за час експозиції до металевої поверхні, знімали у фіксований об’єм (20 ml) 0,1N фосфатного буфера (pH 7) за допомогою ультразвуку з частотою 22 kHz (30 s) двічі з інтервалом 60 s на приладі УЗМ-003/н. Отриманий змив використовували, щоб приготувати серію розведених розчинів та визначити кількість адгезованих клітин бактерій.

Концентрацію біогенного сірководню, який продукують клітини СВБ, знаходили методом йодометричного титрування. Показник ліпофільності ( $IgP$ ) четвертинних солей розраховували з допомогою пакета програм ChemOffice 9.0 (Cambridgesoft Inc.), а квантово-хімічні (електронні заряди атомів молекул ( $q$ ), дипольний момент ( $\mu$ ), енергії вищої зайнятої ( $E_{\text{HOMO}}$ ) та нижньої вакантної ( $E_{\text{LUMO}}$ ) молекулярних орбіталей), – використовуючи цей самий пакет, за методом РМ3 (Parameterization Model version 3). Величину енергетичної щільності ( $\Delta E$ ) розраховували як різницю  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ .

**Результати та їх обговорення.** Для першої групи досліджуваних солей – похідних піридинію (ЧСП) характерна різна за ефективністю антимікробна дія до СВБ (табл. 2). Найменший діаметр пригнічення росту бактерій визначено для ЧСП-I, молекула якої містить ацетонільний фрагмент; найбільший – для ЧСП-IV

та ЧСП-V, які містять N-ізопропіл-N-фенілкарбомілметильний та пара-метокси-фенацильний замісники. Це узгоджується зі зменшенням кількості клітин бактерій у корозивному середовищі за час випробувань. За показником ліпофільності солі піридинію ( $\lg P \geq 5$ ) можна віднести до групи біоцидів, молекули яких не здатні проникати у клітину і опосередковано впливають на трансмембранні білки [22].

Інгібіторами виявилися сполуки ЧСП-II та ЧСП-IV (табл. 2), які знижують швидкість біокорозії сталі у 1,44 та 1,76 рази відповідно. За присутності у середовищі Постгейта "В", інокульованому СВБ, речовин ЧСП-I, ЧСП-III та ЧСП-V швидкість корозії збільшується в 4,5–5,6 рази. Отже, інгібувальна дія четвертинних солей піридинію за умов біокорозії сталі СтЗпс не корелює з їх антибактеріальними властивостями.

**Таблиця 2. Вплив четвертинних солей піридинію (концентрація 1,0 г/л) на біокорозію сталі СтЗпс**

Інгібітор	Корозійні показники		Показники антимікробної дії		$\lg P$
	$\gamma$	Z, %	d, mm	кількість бактерій у суспензії, cell·ml <sup>-1</sup>	
ЧСП-I	0,18	–	6,7±0,9	2,5·10 <sup>6</sup>	4,97
ЧСП-II	1,44	30,6	13,7±0,9	1,0·10 <sup>5</sup>	7,14
ЧСП-III	0,21	–	14,3±0,7	2,5·10 <sup>5</sup>	7,26
ЧСП-IV	1,76	43,2	46,7±3,3	1,0·10 <sup>4</sup>	7,07
ЧСП-V	0,22	–	48,7±0,7	2,5·10 <sup>4</sup>	6,79

**Примітка:** діаметр зони пригнічення росту бактерій (d) наведено для концентрації інгібітора 2%.

Аналіз квантово-хімічних показників (табл. 3) встановив, що інгібувальні властивості проявляють сполуки ЧСП-II та ЧСП-IV з найпозитивнішим зарядом на основному адсорбційно-реакційному центрі – атомі нітрогену. Дипольний момент ЧСП-II позитивний, що сприяє адсорбції на поверхні металу [23], але реакційна здатність молекули порівняно низька, на що вказує енергетична щільність 7,25 eV. Реакційна здатність ЧСП-IV дещо вища, але їм притаманний негативний дипольний момент, що ускладнює адсорбцію на поверхні металу. Тож, незважаючи на інтенсивну біоцидну дію, четвертинна сіль з N-ізопропіл-N-фенілкарбомілметильним замісником має ступінь захисту лише 43,2%.

**Таблиця 3. Квантово-хімічні показники четвертинних солей піридинію**

Інгібітор	q(N)	$\mu$ , D	$E_{\text{HOMO}}$ , eV	$E_{\text{LUMO}}$ , eV	$\Delta E$ , eV
ЧСП-I	+0,165	-8,6872	-6,25	-1,58	4,67
ЧСП-II	+0,300	0,6307	-7,36	-0,11	7,25
ЧСП-III	+0,184	-6,3273	-5,67	-1,87	3,8
ЧСП-IV	+0,347	-3,7449	-6,90	-1,11	5,79
ЧСП-V	+0,260	-4,1998	-4,71	-2,48	2,23

Захисна дія четвертинних солей з конденсованими циклами імідазопіридину та імідазоазепіну також не узгоджується з антимікробними властивостями, які забезпечує здатність сполук, не проникаючи у клітину, впливати на трансмембранні білки ( $\lg P > 5$ ). Похідні ЧСП-I та ЧСП-III внаслідок біоцидної дії повністю пригнічують ріст СВБ у біоплівці, найбільше – у суспензії, а також їх сульфатвід-

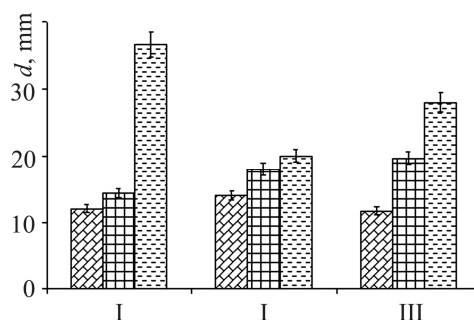
новлювальну активність, на що вказує мінімальна кількість сірководню – продукту метаболізму бактерій (табл. 4). При цьому ступінь захисту четвертинної солі імідазопіридинію ЧСП-III на рівні похідної імідазоазепінію ЧСІА-I.

**Таблиця 4. Вплив бромідів імідазопіридинію та імідазоазепінію (концентрація 1,0 g/l) на біокорозію сталі СтЗпс**

Інгібітор	$K_m \cdot 10^3$ , $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$P \cdot 10^3$ , $mm \cdot year^{-1}$	$\gamma$	Z, %	C (H <sub>2</sub> S), $mg \cdot l^{-1}$	Кількість клітин СВБ	
						суспензія, $cell \cdot ml^{-1}$	біоплівка, $cell \cdot cm^{-2}$
–	23,80±0,09	26,7±0,09	–	–	126	$1,3 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$
ЧСП-I	0,76±0,01	0,85±0,01	31,3	96,8	6	$1,3 \cdot 10^1$	Відсутні
ЧСП-II	5,70±0,03	6,38±0,03	4,2	76,2	12	$2,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^2$
ЧСП-III	1,90±0,01	2,13±0,01	12,5	92,0	6	$1,3 \cdot 10^1$	Відсутні
ЧСІА-I	1,69±0,01	1,89±0,01	14,1	92,9	17	$1,3 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^2$
ЧСІА-II	1,26±0,01	1,41±0,01	18,9	94,7	11	$2,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^1$
ЧСІА-III	2,20±0,01	2,46±0,01	10,8	90,7	24	$2,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^3$

Водночас сполука ЧСП-I (сильний біоцид) виявилася і найефективнішим інгібітором, що підтверджує важливість антимікробних властивостей інгібіторів біокорозії.

Різницю в антимікробній дії на СВБ солей імідазоазепінію, які забезпечують ступінь захисту сталі від мікробної корозії на рівні 90,7...94,7%, ілюструє рис. 1. Таку ефективність пояснюють майже однаковим для всіх сполук достатньо високим позитивним зарядом на обох атомах нітрогену, високим дипольним моментом ( $\mu > 16$ ) та невеликою енергетичною щільністю ( $\Delta E < 3,6$ ), яка характеризує реакційну здатність молекули (табл. 5).



**Рис. 1.** Діаметр ( $d$ ) зони пригнічення росту сульфатвідновлювальних бактерій четвертинними солями імідазоазепінію за концентрації 0,1; 0,2 та 2% відповідно: I – ЧСІА-I; II – ЧСІА-II; III – ЧСІА-III.

**Fig. 1.** Diameter ( $d$ ) of zone of suppression of sulphate reducing bacteria growth by quaternary imidazoazepinium salts at concentration 0.1; 0.2 and 2% accordingly: I – QSIA-I; II – QSIA-II; III – QSIA-III.

**Таблиця 5. Квантово-хімічні показники четвертинних солей імідазопіридинію та імідазоазепінію**

Інгібітор	$q(N_1)$	$q(N_2)$	$\mu$ , D	$E_{НОМО}$ , eV	$E_{LUMO}$ , eV	$\Delta E$ , eV
ЧСП-I	+0,312	-0,012	18,230	-5,27	-2,16	3,11
ЧСП-II	+0,325	-0,032	9,312	-6,66	-1,29	5,37
ЧСП-III	+0,289	-0,003	16,156	-5,38	-1,90	3,49
ЧСІА-I	+0,365	+0,457	18,500	-5,25	-1,74	3,51
ЧСІА-II	+0,392	+0,467	16,230	-5,31	-1,94	3,37
ЧСІА-III	+0,393	+0,474	19,226	-5,43	-1,83	3,60

Встановлена кореляційна залежність експериментально визначеного ступеня захисту маловуглецевої сталі четвертинними солями від енергетичної щілини (рис. 2). Кореляційне рівняння має вигляд:  $Z = 149,92 - 16,41 \cdot \Delta E$ ; коефіцієнт апроксимації 0,92. Тому можна вважати, що реакційна здатність молекул, яку визначає енергетична щілина, є одним з основних критеріїв інгібувальної дії сполук з антимікробними властивостями під час біокорозії.

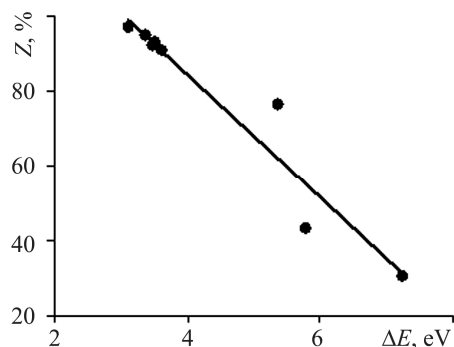


Рис. 2. Залежність ступеня захисту маловуглецевої сталі четвертинними солями від енергетичної щілини ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ).

Fig. 2. Dependence of the degree of protection of mild steel by quaternary salts on the energy gap ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ).

## ВИСНОВКИ

Критерієм інгібувальної дії четвертинних солей з антимікробними властивостями до СВБ є реакційна здатність молекул, яку описує різниця значень енергій нижньої вакантної ( $E_{LUMO}$ ) та вищої зайнятої ( $E_{HOMO}$ ) молекулярних орбіталей. Також важливими квантово-хімічними характеристиками молекул, які забезпечують ефективність інгібітора під час мікробної корозії маловуглецевої сталі, є високий позитивний заряд на реакційно-адсорбційному центрі молекули та позитивний дипольний момент.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы ингибирующие свойства четвертичных солей пиридиния, имидазопиридиния и имидазоазепиния, которые тормозят коррозию стали Ст3пс, обусловленную сульфатовосстанавливающими бактериями рода *Desulfovibrio* – основным компонентом природных коррозионно-агрессивных сообществ почвы. Показано, что критерием эффективности четвертичных солей при биокоррозии малоуглеродистой стали является их реакционная способность, которая характеризуется квантово-химическими показателями: зарядами на адсорбционно-реакционных центрах, дипольным моментом и величиной энергетической щели. Установлено корреляционную зависимость защитного эффекта от энергетической щели.

**SUMMARY.** The inhibiting properties of quaternary salts of pyridinium, imidazopyridinium and imidazoazepinium, which retard the corrosion of steel Ст3пс caused by biocide action of sulphate-reducing bacteria of *Desulfovibrio* species is investigated. This bacterium is the basic component of corrosion-aggressive natural communities of soil. It is shown that the criterion of the efficiency of quaternary salts under biocorrosion of mild steel is their reactionary ability which is characterised by quantum-chemical descriptors: electrical charges on adsorption-reactionary centers, dipole moment and energy gap. A good correlation between the protective effect and the energy gap was found.

1. Gece G. The use of semiempirical calculations in corrosion inhibitor studies // *Korozyon*. – 2007. – **15**, № 1–2. – P. 12–21.
2. Скрытник Ю. Г., Попов В. В., Ляцук С. Н. О связи структурных, электронных и термодинамических характеристик N-алкилпиридиниевых солей с ингибирующей активностью в кислых средах // *Защита металлов*. – 1993. – **29**, № 1. – С. 153–158.
3. Дорошенко Т. Ф., Скрытник Ю. Г., Ляцук С. Н. О роли структуры замещенных азиниев в ингибировании кислотной коррозии // *Защита металлов*. – 1995. – **3**, № 41. – С. 360–364.
4. Квантово-механическая интерпретация роли полиаминов в ингибировании кислотной коррозии / Г. Х. Авад, А. Н. Асад, А. М. Абдель, С. С. Масуд // *Защита металлов*. – 1997. – **33**, № 6. – С. 565–572.

5. *Gerald M. and Stams J. M.* Nature review // Microbiology. – 2008. – № 6. – P. 441–458.
6. *Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: навч. посіб.* / І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура, Т. О. Кондратюк, А. І. Піляшенко-Новохатний. – К.: Наук. думка, 2008. – 528 с.
7. *Nair K. V. K.* Biofouling and biocorrosion in industrial cooling systems // Workshop Failure Anal., Corros. Eval. and Metallography (FACORMET-92). – (Bombay, January, 6–10, 1992). – 1992. – P. 226–233.
8. *Hamilton W. A.* Biofilms: microbial interactions and metabolic activity // Ecology of microbial communities. – Cambridge: Cambridge University Press, 1987. – P. 361–385.
9. *Пуриш Л. М., Погребова И. С., Козлова И. А.* Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов // Микробиол. журн. – 2002. – **64**, № 6. – С. 67–72.
10. *Белоглазов С. М., Мямина А. А., Малащенко Л. В.* Ингибирование микробиологической коррозии алюминия органическими веществами – гербицидами // Тез. докл. IV Міжнар. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Корозія-98” (Львів, 9–11 червня 1998 р.) – Львів, 1998. – С. 366–368.
11. *Голяк Ю. В., Белоглазов С. М.* Ингибирующее и бактерицидное действие замещенных фенолов при коррозии алюминия под действием сульфатредуцирующих бактерий // Практика противокор. защиты. – 2001. – № 1 (19). – С. 11–16.
12. *Вигдорович В. И., Рязанов А. В., Завершинский А. Н.* Закономерности коррозии углеродистой стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и ее ингибирование // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8. – С. 35–43.
13. *Терюшева С. А., Белоглазов С. М., Белоглазов Г. С.* 1,4-гидрохиноны как ингибиторы коррозии и наводороживания конструкционной стали в средах с сульфатредуцирующими бактериями // Практика противокор. защиты. – 2008. – № 4 (50). – С. 60–65.
14. *Белоглазов Г. С., Белоглазов С. М.* Защита от коррозии и наводороживания стали органическими ингибиторами: экспериментальные и квантово-химические исследования // Вестник Балтийск. федерального ун-та им. И. Канта. – 2013. – Вып. 1. – С. 30–38.
15. *Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина* / А. М. Демченко, К. Г. Назаренко, А. П. Макей, С. В. Приходько, И. Н. Курмакова, А. П. Третьяк // Журн. прикл. химии. – 2004. – **77**, вып. 5. – С. 794–797.
16. *Броміди [1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепінію – інгібітори мікробної корозії сталі* / Н. Демченко, І. Курмакова, О. Гуменюк, О. Третьяк // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. – Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – 2008. – Т. 2. – С. 538–542.
17. *Демченко Н. Р., Курмакова І. М., Третьяк О. П.* Біоцидні та протикорозійні властивості четвертинних солей // XII з’їзд Т-ва мікробіологів України ім. С. М. Виноградського (Ужгород, 25–30 травня 2009 р.). – Ужгород: ВАТ “Патент”, 2009. – С. 110.
18. *Фокин М. Н., Жигалова К. А.* Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
19. *Демченко Н. Р., Приходько С. В., Курмакова И. Н.* Синтез и противокоррозионные свойства бромидов 1-фенацил-4-(пара-хлорбензил) пиридиния // XXII Укр. конф. з органічної хімії (Ужгород, 20–25 вересня 2010 р.) – Ужгород, 2010. – С. 348.
20. *Синтез та захисні властивості бромідів 1,2-діарілімідазо(1,2-а)азепінію* / А. М. Демченко, К. Г. Назаренко, И. Н. Курмакова, С. В. Грузнова // XVII Укр. конф. з органічної хімії (Харків, 9–13 жовтня 1995 р.) – Харків, 1995. – Ч. 1. – С. 217.
21. *Руководство к практическим занятием по микробиологии: Практ. пос.* / Под ред. Н. С. Егорова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 216 с.
22. *Орлов В. Д., Липсон В. В., Иванов В. В.* Медицинская химия: уч. для студентов хим. специальности высших уч. заведений. – Харьков: Фолио, 2005. – 460 с.
23. *Sastri V. S.* Green corrosion inhibitors: theory and practice – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011. – 310 p.

Одержано 27.05.2015