

УДК 620.197.3

**В. Н. Челябинева**, канд. техн. наук

**О. Л. Гуменюк**, канд. хим. наук

*Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина*

**Е. С. Бондарь**, аспирант

**С.В. Приходько**, канд. биол. наук

*Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина*

## **ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ**

*Исследована возможность использования для противокоррозионной защиты углеродистой стали активных компонентов противомикробных фармакологических препаратов. При ингибировании микробной коррозии 4-оксо-7-(1-пиперазинил)-6-фтор-1-этил-1,4дигидрохинолин-3-карбоновой кислотой, угнетающей рост сульфатовосстанавливающих бактерий, получена степень защиты – 92.9%. В кислой хлоридной среде при электрохимической коррозии защитный эффект – 97.7% выявлен у 1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазола, который подавляет сульфатовосстанавливающую активность бактерий в 2.2 раза, но не ингибирует биокоррозию.*

### **Постановка проблемы**

Ассортимент эффективных ингибиторов коррозии углеродистой стали требует расширения и обновления. Это особенно важно для микробной коррозии (МК) поскольку микроорганизмы, в том числе сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ), являясь основным ее фактором, интенсивно размножаются и легко приспособляются к изменениям физико-химических и биологических свойств среды [1-4]. С жизнедеятельностью СВБ связывают разрушение подземных трубопроводов и сооружений, а также оборудования нефтяной промышленности. Поиск ингибиторов биокоррозии перспективно вести среди фармакологических препаратов.

### **Анализ последних исследований и публикаций**

СВБ распространены в анаэробных зонах морских и континентальных водоёмов, подземных водах нефтяных и рудных месторождений, низкоомных агрессивных грунтах. Основной продукт жизнедеятельности СВБ – сероводород, активный стимулятор коррозии и водородного охрупчивания стали. Более 50% повреждений подземных металлоконструкций, 15-20% коррозионных повреждений морских судов инициированы СВБ. МК стали в присутствии СВБ может рассматриваться как электрохимический процесс [5,6].

Один из эффективных методов борьбы с МК – введение в коррозионную среду соединений, обладающих биоцидным действием и замедляющих электрохимическую коррозию стали [1-4].

Изыскание новых ингибиторов коррозии и наводороживания с биоцидным эффектом особенно перспективно в рядах азотсодержащих, в том числе гетероциклических соединений [7].

В представленной работе поиск соединений с необходимыми свойствами велся среди веществ, производство которых носит промышленный масштаб и делает их доступными для широкого использования.

### **Формулирование целей статьи**

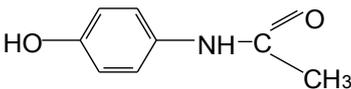
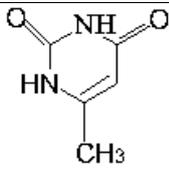
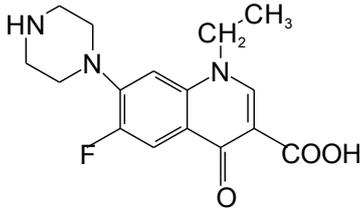
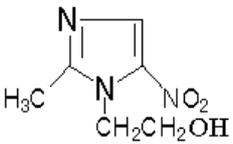
Цель работы – исследование влияния действующих веществ некоторых фармакологических препаратов на процесс коррозии углеродистой стали в хлоридной кислоте и водно-солевой среде, иннокулированной сульфатовосстанавливающими бактериями.

## Изложение основного материала исследований

Структурные формулы соединений, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Выбранные вещества – действующие компоненты недорогих широко используемых фармакологических препаратов. Наличие в структуре этих соединений гетероатомов, бензольных колец, кетонных и гидроксильных групп позволило предположить их противокоррозионную активность.

Таблица 1

Порядковые номера и структурные формулы исследованных соединений

№ п/п	Название	Структурная формула	Фармакологическое действие
I	пара-ацетиминофенол		Анальгетик
II	2,4-диоксо-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин		Анаболик
III	4-оксо-7-(1-пиперазинил)-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохиолин-3-карбоновая кислота		Противомикробное
IV	1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол		Противомикробное

Эффективность веществ I-IV (0,25 г/л) как ингибиторов коррозии оценивали электрохимическим методом на стали 20 (потенциостат П-5827М). Коррозионная среда – 0.1М раствор HCl.

Поляризационные кривые (20 мВ/мин) снимали от стационарного потенциала с применением стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейки с разделенными катодным и анодным пространствами на торцевом электроде из стали 20, впрысханном во фторопластовый кожух [8]. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциал рабочего электрода пересчитывали на стандартную водородную шкалу. По поляризационным кривым определяли потенциал ( $E_c$ ) и ток ( $I_c$ ) электрохимической коррозии, катодного ( $E_k$  при  $\lg I_k = 1.6$ ;  $I_k$  при  $E_k = -0.44$  В) и анодного ( $E_a$  при  $\lg I_a = 1.6$ ;  $I_a$  при  $E_a = -0.20$  В) парциальных процессов, коэффициенты торможения  $\gamma_c$ ,  $\gamma_k$ ,  $\gamma_a$  ( $\gamma = I / I'$ , где  $I$ ,  $I'$  – ток коррозии без ингибитора и в присутствии ингибитора соответственно) и степень защиты  $Z_c = (1 - 1/\gamma_c) \times 100\%$ .

Кинетику адсорбции I-IV изучали, регистрируя спад тока (на 0.6 В отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в фоновый раствор.

МК оценивали весовым способом в герметических сосудах на стальных пластинах (Ст 3) площадью 23 см<sup>2</sup> в водно-солевом растворе, инокулированном СВБ (титр 10<sup>7</sup> кл/мл), выделенными из ферросферы корродировавшего газопровода методом накопления на питательной среде Постгейта «В» (ПСП) [9]. Время испытаний – 240 часов, кон-

центрация ингибитора – 0.25 г/л. Методом предельных 10-кратных разведений определяли титр СВБ в исследованных растворах до и после коррозионных испытаний образцов стали [9]. Накопление сероводорода оценивали методом йодометрического титрования.

По результатам весовых измерений рассчитывали, коэффициент торможения  $\gamma_m$  МК веществами I-IV ( $\gamma_m = K_m / K_m'$ , где  $K_m, K_m'$  – скорость коррозии без и в присутствии ингибитора) и степень защиты  $Z_m$ .

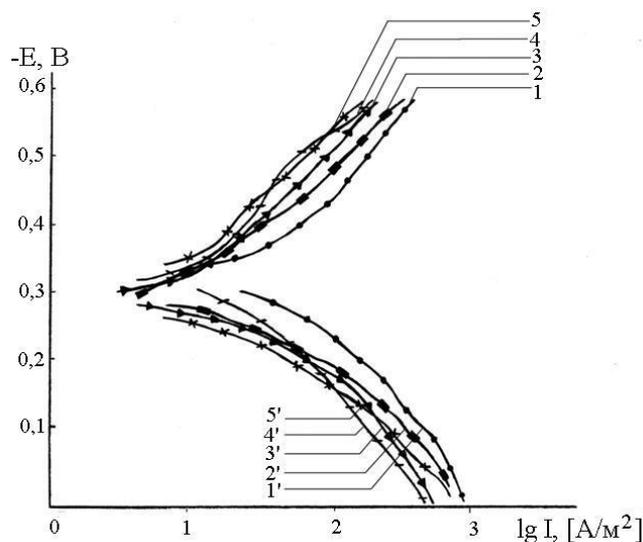
Биоцидную активность веществ I-IV изучали методом диффузии в агар и оценивали по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов в ПСП [10].

Эффективные заряды на атомах молекул соединений I-IV рассчитывали с помощью компьютерной программы Frank J. Seiler Res. Lab. US Air Force Academy, COLO. SPGS., CO. 80840 по методу MNDO-PM 3.

Статистическую обработку результатов электрохимических исследований проводили для уровня вероятности 0.95, число измерений  $n = 3$  [11].

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2-4 и на рис. 1-3.

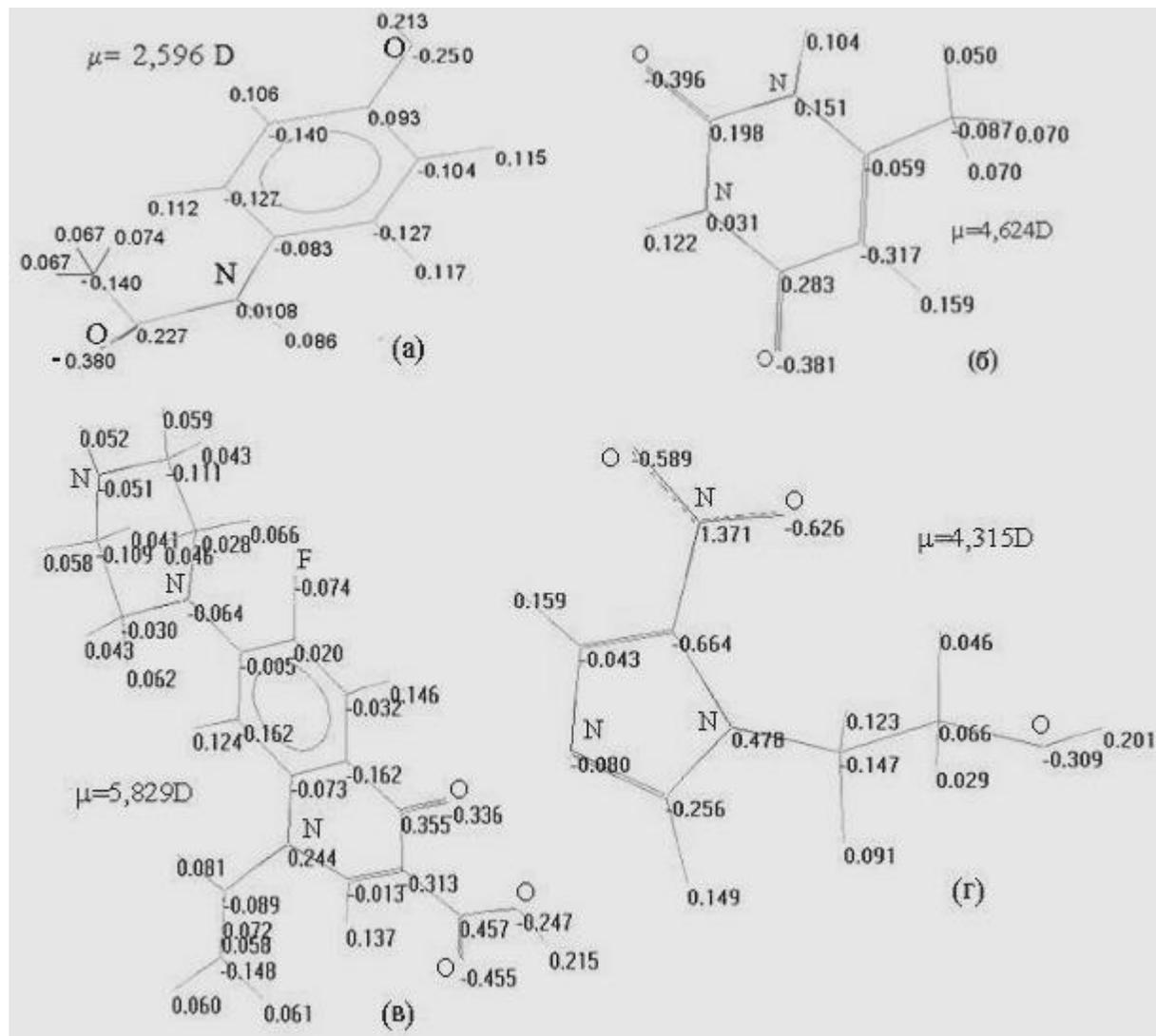
Все исследованные вещества уменьшают ток коррозии стали 20 в хлоридной кислоте в 3.55-4.47 раз. При этом вещества II и III смещают  $E_c$  стали в анодную область на 25-35 мВ, что указывает на преимущественное торможение анодного парциального процесса (табл. 2, рис. 1). Вещество I смещает  $E_c$  в отрицательную область на 15 мВ, то есть преимущественно тормозит катодную реакцию коррозии стали ( $\gamma_k/\gamma_a \cong 1.5$ ), а вещество IV заметно не влияет на потенциал свободной коррозии стали ( $\gamma_k/\gamma_a \cong 1$ ). Среди исследованных соединений максимальную степень защиты стали в хлоридной кислоте обеспечивает вещество IV,  $\gamma_c = 4.47$ , степень защиты  $Z_c = 77.7\%$ .



1,1' – без добавок; 2,2' – с добавкой III; 3,3' – с добавкой II; 4,4' – с добавкой I; 5,5' – с добавкой IV  
Рис. 1. Поляризационные катодные (1-5) и анодные (1'-5') кривые стали 20 в 0.1M HCl

Высокая электронная плотность на атомах углерода бензольного кольца вещества I и имидазольного кольца вещества IV (рис. 2) позволяет предположить для этих соединений специфическую адсорбцию второго рода на поверхности стали за счет прочных  $\pi$ -комплексов и координационных связей с образованием плотноупакованных хемосорбционных пленок.

Бензольное и пиридиновое кольцо веществ II и III соответственно (рис. 2) обеднено электронами. Однако, эти вещества характеризуются высоким дипольным моментом (II

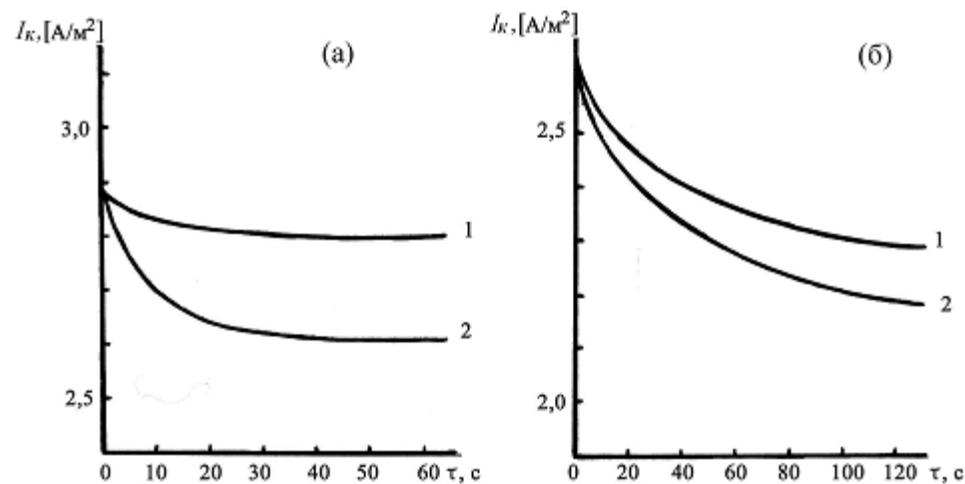


а – вещество I; б – вещество II; в – вещество III; г – вещество IV  
 Рис. 2. Эффективные заряды атомов молекул (метод MNDO PM-3)

Таблица 2

Электрохимические параметры и коэффициенты торможения процесса коррозии стали 20

Среда	Ток коррозии, $A/m^2$			Потенциал коррозии, В			Коэффициенты торможения			
	$I_c$	$I_k$	$I_a$	$-E_c$	$-E_k$	$-E_a$	$\gamma_c$	$\gamma_k$	$\gamma_a$	$\gamma_k/\gamma_a$
0.1M HCl	3.98	125.89	251.19	0.325	0.370	0.245	–	–	–	–
0.1M HCl + I	1.12	33.11	95.50	0.340	0.480	0.230	3.55	3.80	2.63	1.46
0.1M HCl + II	1.00	50.12	95.50	0.300	0.440	0.235	3.98	2.51	2.63	0.96
0.1M HCl + III	1.12	79.43	125.89	0.290	0.410	0.230	3.55	1.58	1,99	0.80
0.1M HCl + IV	0.89	31.62	66.06	0.325	0.460	0.205	4.47	3.98	3.80	1.05



а – веществ II (1) и III (2); б – веществ I (1) и IV (2)

Рис. 3. Зависимость катодного тока от времени адсорбции на стали 20

–  $\mu=4.624D$ ; III –  $\mu=5.829D$ ), наличием в структуре атомов O с высокой электронной плотностью, способных протонироваться в растворе HCl, а также положительно заряженных атомов N. Поэтому для веществ II и III можно предположить физическую адсорбцию на отрицательно заряженной в HCl поверхности стали, что согласуется со смещением  $E_c$  в положительную область при введении II и III в фоновый раствор.

Характер адсорбции веществ I-IV, предположенный на основе расчета электронной плотности атомов в их молекулах, согласуется с экспериментальными данными спада катодного тока во времени при введении веществ I-IV в раствор фона (рис.3). Малая продолжительность адсорбции (10-20 с) веществ II и III указывает на ее физический характер, а длительная адсорбция (более 120 с) веществ I и IV – на хемосорбцию.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили предположение о противокоррозионной активности веществ I-IV, сделанное на основании их структурного строения.

Учитывая фармакологическое действие исследованных веществ и их противокоррозионные свойства в кислой хлоридной среде, а также способность к адсорбции на отрицательно заряженной, как и у бактериальной клетки [6], поверхности стали перспективно было исследование их влияния на МК.

Показано, что действие веществ I-IV на МК в присутствии СВБ неоднозначно (табл.3). Вещества II и IV стимулируют МК стали Ст 3 ( $\gamma_m$  для II и IV – 0.64; 0.75 соответственно).

Таблица 3

*Влияние веществ I-IV ( $C_{I,IV} = 0.25$  г/л) на МК стали Ст 3 в присутствии СВБ*

Среда	$\gamma_m$	$Z_m, \%$	Концентрация $H_2S$ , мг/л	Титр СВБ в водно-солевой среде, кл/мл
ПСП + СВБ	–	–	203.00	$6 \cdot 10^9$
ПСП + СВБ + I	1.07	6.50	177.31	$2.5 \cdot 10^5$
ПСП + СВБ + II	0.64	–	234.43	$6 \cdot 10^6$
ПСП + СВБ + III	14.07	92.90	105.91	$2.5 \cdot 10^6$
ПСП + СВБ + IV	0.75	–	91.63	$2.5 \cdot 10^5$

Соединение IV – известный в фармакологии противомикробный препарат, механизм действия которого заключается в биохимическом восстановлении нитрогруппы, соединенной с имидазольным кольцом, внутриклеточными транспортными протеинами анаэробных микроорганизмов. Восстановленная нитрогруппа взаимодействует с ДНК клетки микроорганизмов, ингибируя синтез их нуклеиновых кислот, что ведет к гибели бактерий [12]. При этом IV максимально среди исследованных веществ угнетает сульфатвосстанавливающую активность СВБ: концентрация  $H_2S$  уменьшается в 2.2 раза. Можно предположить, что в условиях МК сероводород как продукт жизнедеятельности СВБ восстанавливает нитрогруппу вещества IV, что изменяет его биологическую активность.

Среди исследованных веществ I-IV высокий защитный эффект от МК установлен для соединения III ( $Z_m = 92.9\%$ ), что обусловлено, прежде всего, его биоцидным действием по отношению к СВБ (табл.4). Вещество III, как и IV, – противомикробный препарат, механизм действия которого, в отличие от IV, основан на подавлении ДНК-гидразы, что приводит к дестабилизации цепи ДНК и гибели бактерий.

Таким образом, способность веществ I-IV ингибировать частные электродные реакции коррозионного процесса не является определяющей в торможении МК, вызванной СВБ. Продукты жизнедеятельности СВБ способны изменять эффективность защитного действия ингибиторов коррозии [6]. Поэтому вещества I, II и IV, заметно тормозящие коррозию стали в агрессивной среде, не влияют (вещество I) или даже стимулируют (вещества II и IV) МК иницированную СВБ, так как могут являться источниками питания бактерий.

## Биоцидная активность вещества III

Концентрация вещества в спиртовом растворе		
0.1 %	0.2 %	2.0 %
Диаметр зоны угнетения, мм		
20.0±0.5	20±0.7	38±0.4

Определяющим при поиске ингибиторов МК, вызванной СВБ, должно быть наличие у них бактерицидных свойств. При этом следует учитывать механизм бактерицидного действия соединений. Например, вещества III и IV используются как активные компоненты противомикробных препаратов, но из-за особенностей механизма их действия на бактериальные клетки только вещество III проявляет бактерицидное действие в отношении СВБ (табл. 4) и, как следствие, высокую степень защиты от МК.

**Выводы**

Фармакологический противомикробный препарат, содержащий 4-оксо-7-(1-пиперазинил)-6-фтор-1-этил-1,4дигидрохиолин-3-карбоновую кислоту, – эффективный ингибитор биокоррозии ( $Z_m = 92.9\%$ ), инициированной сульфатвосстанавливающими бактериями, и может быть рекомендован для обработки естественных и технологических сред, а также в составе покрытий для защиты от микробной коррозии.

**Список литературных источников**

1. Романенко И.В. Производные бензимидазола, проявляющие ингибиторную и биоцидную активность. //Фізико-хімічна механіка матеріалів. –2000. – Т.2., № 1. С.513-515.
2. Третьяк А.П., Смыкун Н.В., Приходько С.В. и др. Антимикробная активность некоторых производных азипина конденсированного с триазолом и имидазолом. //Вісник Одеського Національного університету. – 2001. – Т.6. № 4. – С.313-316.
3. Аббасов В.М., Мамедов И.А., Абдуллаев Е.Ш. Защита стали от сероводородной коррозии с применением бактерицидов.//Защита металлов. – 1995. – Т.31. № 2. – С.206-208.
4. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. К.: Наук. думка, 2005. 260 с.
5. Погребова И.С., Пуриш Л.М., Козлова И.А. и др. Механизм ингибирования коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий.//Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – Т.37. № 1. – С.57.
6. Погребова И.С., Пуриш Л.М., Козлова И.А. и др. Электрохимические и биологические аспекты ингибирования процессов коррозии металлов в агрессивных средах.// Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Т.2. № 1. – С.479-481.
7. Белоглазов С.М., Гречишкин В.С., Кондрашева Е.М. Бензолсульфамиды как ингибиторы коррозии и наводораживания хромоникелевой стали // Тр. научн. конф. «Инновации в науке и образовании 2005». Калининград: Изд-во КГТУ, 2005. -Ч.2. -С.209–210.
8. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях в электрохимической защите. – Л.: Химия, 1972. – 240с.
9. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. –196с.
10. Руководство к практическим занятиям по микробиологии./Под ред. Егорова Н.С.– М.: Изд-во МГУ, 1985. – 215с.
11. Gordon A., Ford R. The chemist's companion. – New York, 1972. – 541p.
12. <http://www.rlsnet.ru/>.