

Вікторія ЧЕЛЯБІЄВА, Оксана ГУМЕНЮК, Микола МІЩЕНКО

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ПРОГНОЗУВАННЯ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

Victoria CHELYABIEVA, Oksana GUMENYUK, Nickola MICHENKO

QUANTUM CHEMICAL PROGNOSTICATION ANTICORROSIVE ACTION OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS

ANNOTATION

Works of many research groups are associated with the search for connection between the structure of matter and its corrosion activity. Analysis suggests that the anticorrosion activity of heterocycle depends on the nature of the heterocycle, of the magnitude condensed heterocyclic systems, of ability to form films on metal surface, of the nature of substituents in aromatic systems, of the pH. In turn, these factors determine the value of the effective charges on the reaction centers of the system.

If you set the relationship between the effective charges on the reaction centers of heterocyclic and aromatic systems and their corrosion activity, it is possible to significantly reduce the time for experimental search for effective corrosion inhibitors, specifically substances with a high degree of protection against corrosion.

The purpose of the presented work - set relation between the values of the effective charges on atoms heterocyclic systems of bromides of imidazopyridine derivatives (BIP) and oxodiazole (OXD) and anti-corrosion properties of these substances.

Found that the change of corrosion activity of investigated derivatives BIP and OXD in acidic chloride environments does not depend on the charge on individual heteroatoms these compounds. The results of quantum - chemical of calculations revealed a relationship between the net charge on atoms of aromatic systems BIP (phenyl, benzyl and pyridine ring), OXD (the phenyl rings and unsaturated bonds of oxadiazole ring) and their corrosion activity.

If the total charge on the aromatic systems BIP and OXD shifted into positive zone, the degree of protection against corrosion is increased if the total charge is shifted to negative values, then decreases.

KEY WORDS: *anticorrosive activity, heterocycle, effective charges, quantum-chemical calculation, imidazopyridine, oxodiazole.*

Для вирішення проблем корозії та протикорозійного захисту металів актуальними є дослідження багатьох наукових колективів, які пов'язані з пошуком взаємозв'язку між будовою речовини та її інгібуючою активністю [1-11]. З опублікованих результатів досліджень відомо, що органічні речовини, які містять гетероциклічні системи, ароматичні системи з електронодонорними або електроноакцепторними функціональними групами, можуть бути потенційними інгібіторами корозії.

Аналіз публікацій дозволяє стверджувати, що протикорозійна активність таких систем залежить:

- від природи гетероциклу [2,8];
- від величини конденсованих гетероциклічних систем [9,10];
- від здатності до утворення металохелатних плівок [6,7];
- від природи замісників у складі ароматичних систем речовини [1,5,7];
- від рН корозивного середовища [8].

Однак природа гетероциклу, величина конденсованих гетероциклічних систем, природа замісників у складі ароматичних систем визначають, у свою чергу, величину ефективних зарядів на реакційних центрах системи.

Встановивши взаємозв'язок, між ефективними зарядами на реакційних центрах гетероциклічних та ароматичних систем і їх протикорозійною активністю, можна істотно

скоротити час на експериментальний пошук ефективних інгібіторів корозії, а також цілеспрямовано синтезувати речовини з високим ступенем захисту від корозії.

Мета представленої роботи – встановити чи існує взаємозв'язок між величинами ефективних зарядів гетероциклічних і ароматичних систем сполук та їх інгібуючими властивостями.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Структурні формули похідних ОДА та БП, які були досліджені, наведені в таблицях 1, 2. Будова і склад речовин ідентифіковані за допомогою ПМР-спектроскопії і даних елементного аналізу.

Ефективні заряди на атомах в молекулах ОДА та БП визначали квантово-хімічним розрахунком напівемпіричним методом РМ 3 за допомогою програми Hyper Chem.

Протикорозійну активність оцінювали в 0,1М НСІ електрохімічним методом (поляризаційні криві з кроком 20 mV/min) за розрахунком ступеня захисту від електрохімічної корозії Zс. Дослідження проводили на сталі 45 та сталі 20 при концентраціях: БП – $7 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, ОДА – $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Температура досліджень 293 К.

Статистичну обробку результатів електрохімічних досліджень проводили для рівня ймовірності 0,95, число вимірювань $n = 3$.

Таблиця 1. Структурні формули досліджених похідних ОДА
Table 2. Structural formulas of derivatives OXD

Загальна структурна формула похідних ОДА		
Умове позначення	R ₁	R ₂
ОДА-1		
ОДА-2		
ОДА-3		
ОДА-4		

Таблиця 2. Структурні формули досліджених похідних БП
Table 1. Structural formulas of derivatives BIP

Загальна структурна формула похідних БП	
Умовне позначення	R
БП-1	H
БП-2	OCH ₃
БП-3	CH ₃
БП-4	Cl
БП-5	Br
БП-6	NO ₂

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати квантово-хімічних розрахунків ефективних зарядів на атомах в молекулах БП та ОДА наведені в табл. 3, 4, дані протикорозійної ефективності – в табл. 5.

Активними центрами досліджених рядів речовин можуть бути гетератоми N¹, N², O¹, бензенові ядра [3, 5-7, 11]. Представлені результати показують, що введення замісників у пара-положення фенілу (БП-2–БП-5) зумовлює зростання заряду на атомі N¹ у БП-2 та БП-3 (табл. 3). Однак взаємозв'язку між величиною заряду на атомі N¹ та протикорозійною активністю БП-1–БП-6 не спостерігається. Так, заряд на атомі N¹ у БП-3 найвищий серед досліджених БП, а ступінь захисту Z_c при цьому нижчий ніж у БП-2, БП-4 та БП-5. З іншого боку, заряд на атомі N¹ у БП-4–БП-6 суттєво не відрізняється від БП-1, а ступінь захисту Z_c у БП-4 на 5,9% вищий у порівнянні з БП-1, а у БП-6 – на 9,7% нижче ніж у БП-1 (табл. 5). Також не встановлено взаємозв'язку між захисними властивостями і величиною заряду на інших можливих активних центрах БП, а саме – на атомах N¹, N², O¹.

Таблиця 3. Ефективні заряди на атомах активних центрів похідних БП
Table 3. Effective charges on the atoms of the active centers of derivatives BIP

Ефективний заряд	БП-1	БП-2	БП-3	БП-4	БП-5	БП-6
N ¹	0,022458	0,048995	0,051165	0,022686	0,022506	0,026844
N ²	0,585149	0,558431	0,561997	0,587630	0,585702	0,573621
O ¹	-0,295820	-0,273667	-0,276993	-0,296334	-0,295845	-0,293501
Ph*	-0,587705	-0,345499	-0,441233	-0,570550	-0,553812	-0,726383
Ben**	-0,470457	-0,421131	-0,434611	-0,446095	-0,477730	-0,673748
Pyg***	0,037319	-0,076915	-0,071458	0,048767	0,047695	0,058967
Ph+Ben+Pyg	-1,020845	-0,843548	-0,947302	-0,967878	-0,983847	-1,341163

Ph* – сумарний заряд на атомах, що утворюють ароматичну систему фенілу;
Ben** – сумарний заряд на атомах, що утворюють ароматичну систему бензилу;
Pyg*** – сумарний заряд на атомах піридину

У похідних ОДА ступінь захисту Z_c змінюється від 47,9% до 87,5% при цьому величини зарядів на атомах N^1 , N^2 цих речовин суттєво не відрізняються (таблиця 4, 5). На атомі O^1 електронна густина у ОДА-4 більша ніж у ОДА-1–ОДА-3, але ступінь захисту ОДА-4 на 14,5% нижче ніж у ОДА-3. Електронна густина на атомі O^1 у ОДА-1–ОДА-3 майже не відрізняється, але при цьому ступінь захисту Z_c у ОДА-2 на 39,6% вищий ніж у ОДА-1.

Таким чином, зміна протикорозійної активності у досліджених похідних БП та ОДА не залежить від окремо взятої величини заряду на атомах N^1 , N^2 , O^1 гетероциклів цих сполук. Спостерігається взаємозв'язок між сумарним зарядом на атомах усіх ароматичних систем БП (фенільне, бензильне та піридинове кільця), ОДА (фенільні кільця та ненасичені зв'язки оксадіазольного кільця) та їх інгібуючою активністю (таблиці 3-5).

Таблиця 4. Ефективні заряди на атомах активних центрів похідних ОДА
Table 4. Effective charges on the atoms of the active centers of derivatives OXD

Ефективний заряд	ОДА-1	ОДА-2	ОДА-3	ОДА-4
N^1	-0,058600	-0,056946	-0,057612	-0,054756
N^2	-0,078758	-0,078710	-0,078621	-0,073959
O^1	-0,056607	-0,056906	-0,056825	-0,067038
$Ph_{(R1)}^*$	-0,550398	-0,517429	-0,554636	-0,549525
$Ph_{(R2)}^{**}$	-0,488222	-0,489108	-0,488977	-0,489562
Okdz ^{***}	-0,392459	-0,391104	-0,391547	-0,366314
$Ph_{(R1)} + Ph_{(R2)} + Okdz$	-1,431079	-1,397641	-1,435160	-1,405449

$Ph_{(R1)}^*$ – сумарний заряд на атомах, що утворюють ароматичну систему радикалу R_1 ;
 $Ph_{(R2)}^{**}$ – сумарний заряд на атомах, що утворюють ароматичну систему радикалу R_2 ;
Okdz^{***} – сумарний заряд на атомах оксадіазольного циклу.

Різниця у ступенях захисту Z_c речовин БП-2–БП-5 лежить у межах похибки, тому можна сказати, що при відхиленні у бік позитивних значень загального сумарного заряду на атомах ароматичних систем (Ph+Ben+Pyr) молекул БП-2–БП-5, у порівнянні з БП-1, збільшується ступінь захисту від корозії. При відхиленні загального сумарного заряду на атомах ароматичних систем у бік зростання негативних значень (для БП-6 становить -1,341163 порівняно з -1,020845 – для БП-1) зменшується протикорозійна активність (таблиця 5).

Таблиця 5. Результати дослідження протикорозійної активності похідних БП та ОДА
Table 5. Results of the study of corrosion activity of derivatives BIP and OXD

Умовне позначення									
БП-1	БП-2	БП-3	БП-4	БП-5	БП-6	ОДА-1	ОДА-2	ОДА-3	ОДА-4
$Z_c, \%$									
86,8	93,7	90,4	92,7	92,1	77,1	47,9	87,5	54,9	73,2

Подібна закономірність виявлена і для похідних ОДА. Але слід відмітити незначну відмінність значень сумарних зарядів молекул ОДА, тоді як ступінь захисту змінюється суттєво. Це може бути пов'язано з різним механізмом адсорбції – хемосорбція або фізична адсорбція на негативно зарядженій в хлоридній кислоті поверхні сталі.

ВИСНОВКИ

Існує певний взаємозв'язок між сумарним ефективним зарядом на атомах всіх ароматичних систем молекул досліджених похідних оксадіазолу (ОДА) і бромиду

імідазопіридинію (БІП) та їх інгібуючою активністю. Відхилення загального ефективного заряду ароматичних систем молекул в бік позитивних значень зумовлює зростання протикорозійної активності сполук на негативно зарядженій поверхні сталі у розчині хлоридної кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зв'язок між будовою гідразонів 2-гідразинобензімідазолу і їх ефективністю як інгібіторів корозії / О.І. Сиза, Л.Д. Косухіна, Л.Ю. Чумакова та ін. // Вісник Чернігів. технолог. ін-ту. –1996. – №2. – С. 145-153.
2. Образцов В.Б., Данилов Ф.И. Ингибиторы кислотной коррозии стали: проблемы и перспективы//Фізико-хімічна механіка матеріалів.–2004.–№4.– С.757-762.
3. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов//Защита металлов.–2002.–Т.38, №2.–С.122-131.
4. Inhibition effects of methionin and tyrosine on corrosion of iron in HCl solution: electrochemical, ftir and quantum-chemical studu/S. Zor, F. Kandemirli, M. Bingal//Фізикохімія поверхності и защита металлов.–2009.–Т.45, №1.–С. 50-57.
5. Влияние строения [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов на противокоррозионную защиту стали / В.Н. Челябинева, О.И. Сизая, С.В. Гаценко, О.Л. Гуменюк, А.Н. Есипенко, В.Н. Брицун // Фізико-хімія поверхності и защита металлов.– 2009. – Т. 45, № 6.– С. 699–702.
6. Защитные свойства некоторых конденсированных имидазол содержащих соединений в кислых средах / С.В. Грузнова, И.Н. Курмакова, А.М. Демченко и др. // Защита металлов.–1992.–Т.28, №6.– С.1020-1023.
7. Новые производные имидазо[1,2-*a*]азепиния – эффективные ингибиторы кислотной коррозии / И.Н. Курмакова, С.В. Грузнова, А.М. Демченко и др. // Защита металлов.–1994.–Т.30, №5.– С. 550-551.
8. Гуменюк О.Л., Сиза О.І., Красовський О.М. Механізм протикорозійної дії N-, S-вмісних гетероциклічних сполук в кислих, нейтральних та лужних середовищах.//Вісник Чернігів. державн. технол. ун-ту: зб. статей, 2007.–№30.–С.91-98.
9. Челябинева В.М., Смикун Н.В., Курмакова І.М. Температурно-кінетичний метод дослідження впливу величини гетероциклу на протикорозійну активність конденсованих систем // Вісник Чернігів. державн. технол. ун-ту: зб. статей, 1995.– №2.–С.103-112.
10. Курмакова И.Н., Приходько С.В., Смыкун Н.В. Ингибирующее и биоцидное действие бромидов полиметиленимидазолиния // Защита металлов.–2003.–Т.39, №4.–С. 399-402.
11. Курмакова И.Н., Королев А.А., Сизая О.И. Ингибирующее действие бромида имидазоазепиния при кислотном травлении стали // Вісник Чернігів. державн. технол. ун-ту: зб. статей, 2011.– №3(51).– С.106-111.