

УДК 620.193

UDC 620.193

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ЗАЩИТНЫМ ЭФФЕКТОМ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ ДЕСКРИПТОРАМИ МОЛЕКУЛ, ИСПОЛЗУЮЩИХСЯ КАК ИНГИБИТОРЫ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В СРЕДЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ, ПОРОЖДАЕМОЙ *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*

THE RELATIONSHIP BETWEEN PROTECTIVE EFFECT AND QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTORS OF THE MOLECULES USED AS THE HYDROGENATION INHIBITORS IN THE ENVIRONMENT MICROBIOLOGICAL CORROSION CAUSED BY *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*

Сикачина Андрей Анатольевич

аспирант кафедры химии

ID 803191

SPIN-код: 8133-3363

e-mail: sikachina@list.ru*Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта, Россия*

Sikachina Andrey Anatolyevich

postgraduate student of the Faculty of chemistry

ID 803191

SPIN-code 8133-3363

e-mail: sikachina@list.ru*I.Kant Baltic Federal University, Russia*

В данной публикации рассматривается взаимосвязь между структурой молекул комплексонов (дескрипторов электронной структуры), которые используются в качестве ингибиторов водородного охрупчивания стали марки Ст3, и содержанием абсорбированного водорода в модельных образцах-пластинах, произведенных из вышеозначенной стали. Форма выражения данной взаимосвязи – коэффициенты корреляции (КК) по Пирсону

This publication examines the relationship between the structure of molecules of complexing (descriptors of electronic structure), which are used as inhibitors of hydrogen embrittlement of the steel grade St3, and the content of absorbed hydrogen in model samples-plates made of the above steel. The form of expression of this relationship is the correlation coefficient (CC) by Pearson

Ключевые слова: КОМПЛЕКСОНЫ, СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИИ, СТАЛЬ СТ3, НАВОДОРОЖИВАНИЕ, НАКОПИТЕЛЬНАЯ КУЛЬТУРА, *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*

Keywords: COMPLEXONES, SULFATEREDUCTIONAL BACTERIA, ST3 STEEL, HYDROGEN ADSORPTION, MEMORY CULTURE, *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*

Методика исследования: В публикуемой работе в качестве объектов исследования использовались образцы стали Ст.3 (взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.), которые экспонировали в селективной питательной среде Postgate «В». Питательная среда утвержденного состава заражалась накопительной культурой *Desulfovibrio desulfuricans*, выращенной из посевного материала, отобранного в г. Калининград из ручья «Парковый»[2].

Экспонирование образцов проводилось в изолированной системе – в герметично закупоренных без пузырей пробирках объемом 90 мл в течение 7-ми суток при постоянной температуре 310 К; каждый из модельных образцов имел параметры 50×17×1 мм, обезжиренную венской известью, а <http://ej.kubagro.ru/2015/06/pdf/75.pdf>

затем ацетоном визуально однородную поверхность, был стерилизован облучением кварцевой лампой. Каждый такой образец завешивался на леске в пространстве пробирки, заполненной питательной средой, которая была также стерилизована обезкислорожена путем кипячения в течение 1,5 ч[1].

В качестве добавок, предположительно проявляющих ингибирующие (ИНГ) свойства, применялись органические соединения (ОС) класса комплексонов (азот- и азотфосфорорганических соединений), применяемых в промышленности как ингибиторы коррозии, накипеобразования, умягчающие компоненты косметических и моющих средств. Наличие в структуре этих молекул гетероатомов и карбоксильных групп позволило предположить их активность как ингибиторов наводороживания, как ранее было установлено. [3,4, 5]. Концентрации каждого из ингибиторов принимались равными 1, 2, 5, 10 ммоль/л.

Объем абсорбированного стальными образцами водорода определяли в каждом определенном слое. На первом этапе проводили анодное послойное растворение образца в фарфоровом электролизере (кинетика реакции: при анодной плотности тока $0,4\text{А/дм}^2$; в течение 12 мин растворялось 10 мкм стали с обеих поверхностей). Далее атомарный водород давал убыль концентрации растворенного кислорода, которую определяли реакцией на лейкосафранин Т, используя фотоэлектроколориметр при 590 нм длины волны[2].

Испытуемые ОС были объединены в серию, исходя из общности их структуры, и следующим образом были обозначены гетероатомы:

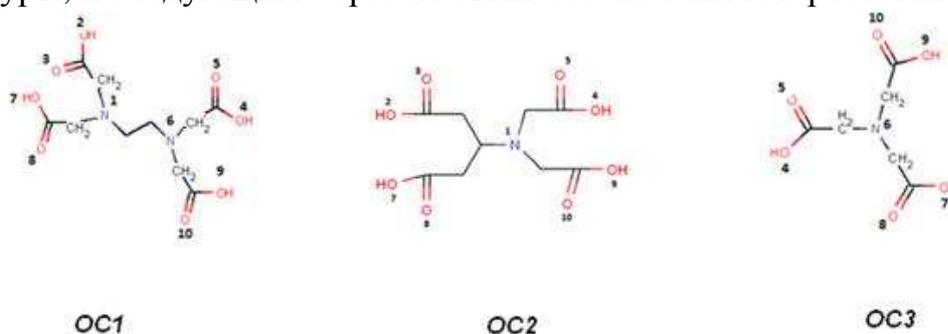


Рисунок 1. Разбивка на структурно подобные серии с нумерацией гетероатомов

Результаты и обсуждение: Были получены следующие КК (программный комплекс STATISTICA 7.0), связывающие защитный эффект от водородопоглощения (Z%) со следующими квантовохимическими дескрипторами (программный комплекс GAUSSIAN-09): заряды на гетероатомах по анализу заселенностей Малликена, значения энергий граничных орбиталей (высшей заполненной и низшей свободной соответственно ВЗМО и НСМО) в электрон-вольтах, дипольный момент. Приводятся в формате доли от единицы для каждого из гетероатомов структурной серии индивидуально как для неэмпирического гибридного функционала плотности DFT/B3-LYP, так и для полуэмпирических MNDO (МПДП) и PM3:

Таблица 1. Сгенерированные STATISTICA величины коэффициентов корреляции

DFT/3-21G*					PM3				MNDO			
	1	2	5	10	1	2	5	10	1	2	5	10
Q _N ¹	0,99	0,90	-0,96	0,93	1,00	0,94	-0,98	0,96	0,99	0,91	-0,97	0,94
Q _N ⁶	-0,63	-0,83	0,71	-0,78	-0,47	-0,70	0,57	-0,65	-0,64	-0,83	0,72	-0,79
Q ₀ ⁴	-0,63	-0,83	0,72	-0,78	0,52	0,26	-0,42	0,33	-0,77	-0,56	0,69	-0,62
Q ₀ ⁵	-0,63	-0,83	0,72	-0,78	1,00	0,98	-1,00	0,99	0,55	0,29	-0,45	0,36
Q ₀ ²	0,99	0,90	-0,96	0,93	0,99	0,89	-0,96	0,93	0,99	0,91	-0,97	0,94
Q ₀ ³	0,99	0,89	-0,96	0,93	0,98	0,89	-0,96	0,93	1,00	0,95	-0,99	0,97
Q ₀ ⁷	0,70	0,46	-0,61	0,53	-0,94	-1,00	0,97	-0,99	0,98	1,00	-1,00	1,00
Q ₀ ⁸	-0,37	-0,09	0,26	-0,16	1,00	0,96	-0,99	0,98	-0,57	-0,78	0,66	-0,73
Q ₀ ⁹	0,52	0,26	-0,42	0,33	-0,78	-0,93	0,85	-0,90	-1,00	-0,97	1,00	-0,98
Q ₀ ¹⁰	0,99	0,98	-1,00	1,00	0,98	0,88	-0,95	0,92	0,88	0,70	-0,82	0,76
μ	0,95	0,83	-0,91	0,87	0,73	0,89	-0,80	0,86	1,00	0,97	-1,00	0,99
Е(ВЗМО)	-0,27	0,02	0,16	-0,06	-0,28	—	0,16	-0,07	-0,23	0,06	0,11	—
Е(НСМО)	-0,37	-0,09	0,26	-0,17	-0,50	-0,23	0,40	-0,31	-0,31	-0,02	0,20	-0,10

Результаты и обсуждение: При изучении коэффициентов корреляции (КК) очевидно, что они являются существенными величинами по шкале Чеддока [4]. Это относится к неэмпирическому методу, поскольку в полуэмпирическом методе наблюдается сильный разброс КК. Наблюдается

равенство величин КК при концентрации ингибитора 2 и 10 ммоль/л по всем методам. При концентрации ингибитора 1 и 5 ммоль/л разница имеется только в знаках этих величин.

При анализе КК наблюдаются весьма частые качественные переходы, когда дескриптор вносит вклад в защитный эффект сначала прямой, а потом обратный в зависимости от концентрации, что выражается в смене знаков от концентрации к концентрации. Это можно наблюдать с коэффициентами корреляции на всех дескрипторах. Так, прямой вклад осуществляют заряды на атомах N1, O2, O3 (причем их вклады равны по всем методам), O10 (сходство особенно заметно при применении неэмпирики и PM3), а также величина дипольного момента (сходство особенно заметно в DFT и МПДП). Идентичный вклад наблюдается исходя из полуэмпирического метода у N6, O4, O5; O8, и величина НСМО; O2, O3, O10; μ и O3. Менее вероятно прямой вклад создаст заряд на атоме O7(поскольку PM3 показывает обратный отрицательный вклад), и O9 (где показывает обратный отрицательный вклад также и МПДП).

Обратный отрицательный вклад дают атомы N6, и величина энергии НСМО; менее вероятно это проявляется у O4 и O8, поскольку только 2 метода – один из которых DFT- дают отрицательный КК. Еще менее вероятно это проявляется у O5 (только неэмпирический дает отрицательный знак в величине КК).

Вывод: В данной серии – помимо заряда на атоме азота – прямой вклад в защитный эффект производится примерно на равных основаниях обоими «видами» атомов кислорода. Обратный же вклад осуществляется (помимо заряда на атомах азота и энергии граничной орбитали НС) в основном кетогруппами, поскольку, чем большую плотность отрицательных зарядов несет структура органического соединения, тем ингибирующая способность органического соединения должна быть ниже[5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1) Андреюк Е. И., Козлова И. А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. М., 1977.
- 2) Клячко Ю.А., Шкловская И.Ю., Иванова И.А. - Зав. лаб. - 1970. - Т.9. - С.1089-1091.
- 3) Сикачина А.А., Белоглазов С.М. Построение статистической зависимости вида «структура-свойства» между бицидной активностью комплексонов и строением их молекул // Современные научные исследования и инновации. – Май 2014. - № 5
- 4) Сикачина А. А. Исследование зависимостей между защитным эффектом от коррозии и квантовохимическим дескриптором молекулярной структуры органических молекул класса комплексонов, используемых как ингибиторы в средах микробиологической коррозии с участием сульфатредуцирующих бактерий [Текст] / А. А. Сикачина, С. М. Белоглазов // Технические науки: теория и практика: материалы II междунар. науч. конф. (г. Чита, январь 2014 г.). — Чита: Издательство Молодой ученый, 2014. — С. 98-102.
- 5) Гоник А. А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения. М., 1976.

References

- 1) Andrejuk E. I., Kozlova I. A. Litotrofnye bakterii i mikrobiologicheskaja korrozija. M., 1977.
- 2) Kljachko Ju.A., Shklovskaja I.Ju., Ivanova I.A. - Zav. lab. - 1970. - T.9. - S.1089-1091.
- 3) Sikachina A.A., Beloglazov S.M. Postroenie statisticheskoj zavisimosti vida «struktura-svoystva» mezhdju biocidnoj aktivnost'ju kompleksonov i stroeniem ih molekul // Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii. – Maj 2014. - № 5
- 4) Sikachina A. A. Issledovanie zavisimostej mezhdju zashhitnym jeffektom ot korrozii i kvantovohimicheskim deskriptorom molekuljarnoj struktury organicheskikh molekul klassa kompleksonov, ispol'zujushhihsja kak ingibitory v sredah mikrobiologicheskoi korrozii s uchastiem sul'fatreducirujushhih bakterij [Tekst] / A. A. Sikachina, S. M. Beloglazov // Tehnicheskie nauki: teorija i praktika: materialy II mezhdunar. nauch. konf. (g. Chita, janvar' 2014 g.). — Chita: Izdatel'stvo Molodoj uchenyj, 2014. — S. 98-102.
- 5) Gonik A. A. Korrozija neftepromyslovoj oborudovaniya i mery ee preduprezhdenija. M., 1976.