

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-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновой кислотой, угнетающей рост сульфатвосстанавливающих 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 сульфатвосстанавливающую 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 сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), являясь основным ее фактором, интенсивно размножаются и легко приспосабливаются 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

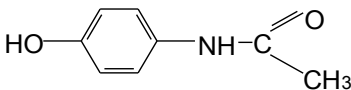
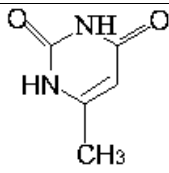
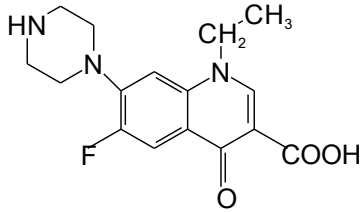
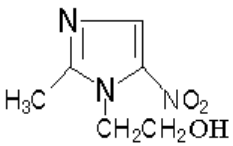
Цель работы – исследование влияния действующих веществ некоторых фармакологических препаратов на процесс коррозии углеродистой стали в хлоридной кислоте и водно-солевой среде, иннокулированной сульфатвосстанавливающими бактериями.

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-ацетаминофенол		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-дигидрохинолин-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 γ_c , γ_k , γ_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 см² в водно-солевом растворе, инокулированном СВБ (титр 10⁷ 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 γ_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 .

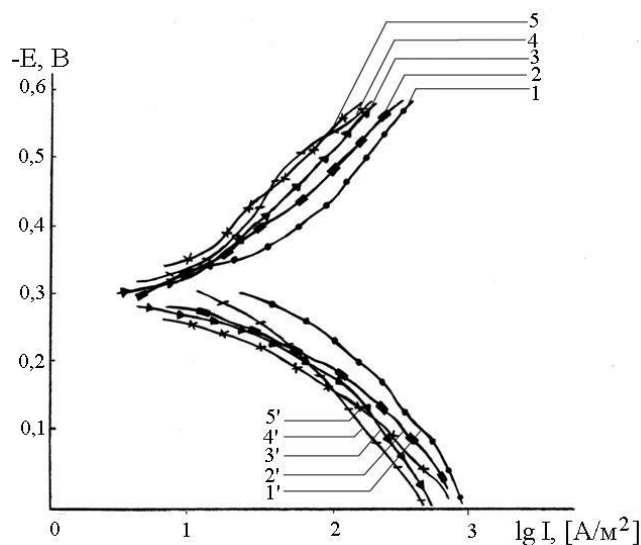
Биоцидную активность веществ I-IV изучали методом диффузии в агар и оценивали по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов в ПСП [10].

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.

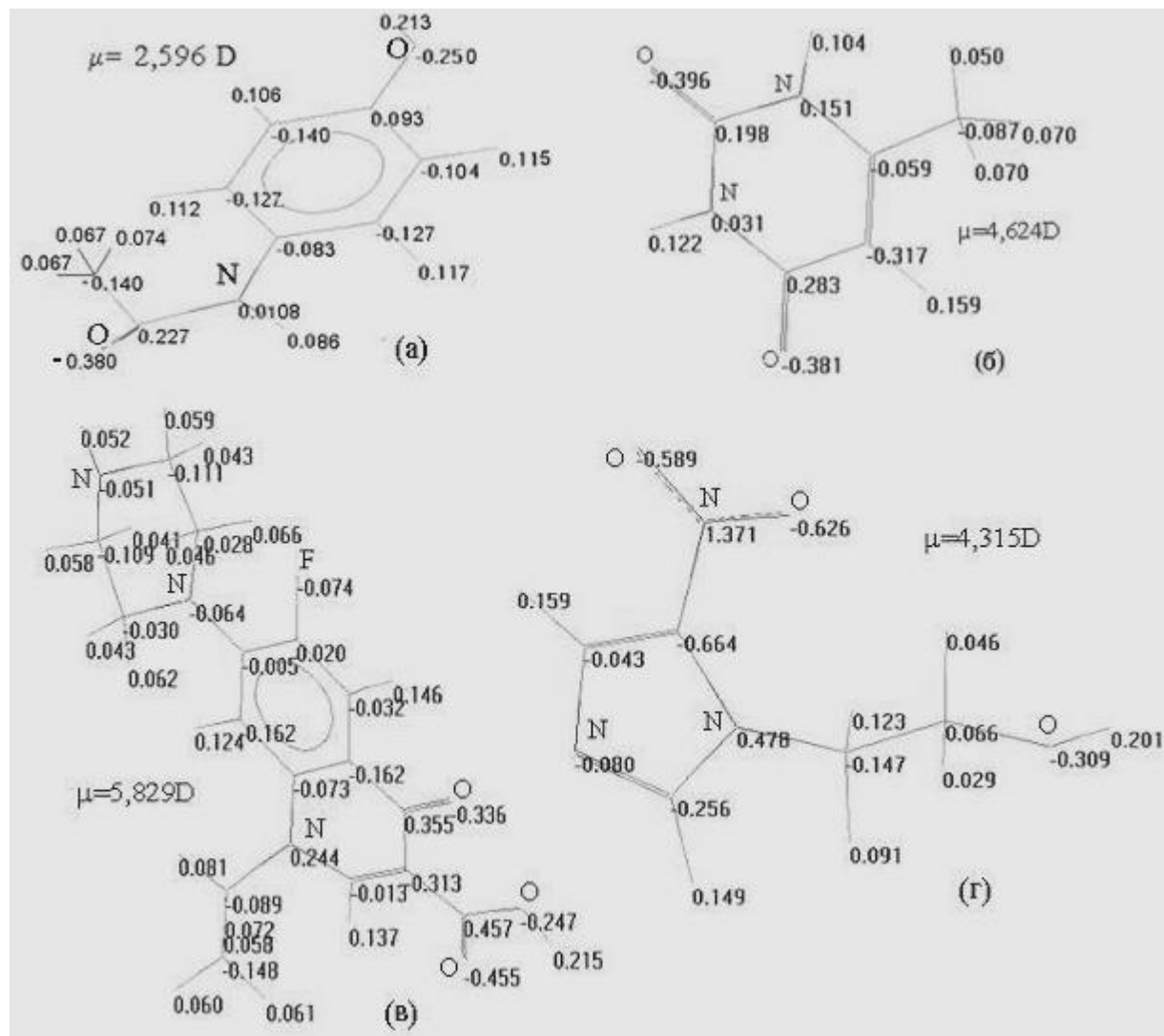
Все исследованные вещества уменьшают ток коррозии стали 20 в хлоридной кислоте в 3.55-4.47 раз. При этом вещества II и III смещают E_c стали в анодную область на 25-35 мВ, что указывает на преимущественное торможение анодного парциального процесса (табл. 2, рис. 1). Вещество I смещает E_c в отрицательную 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 π -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

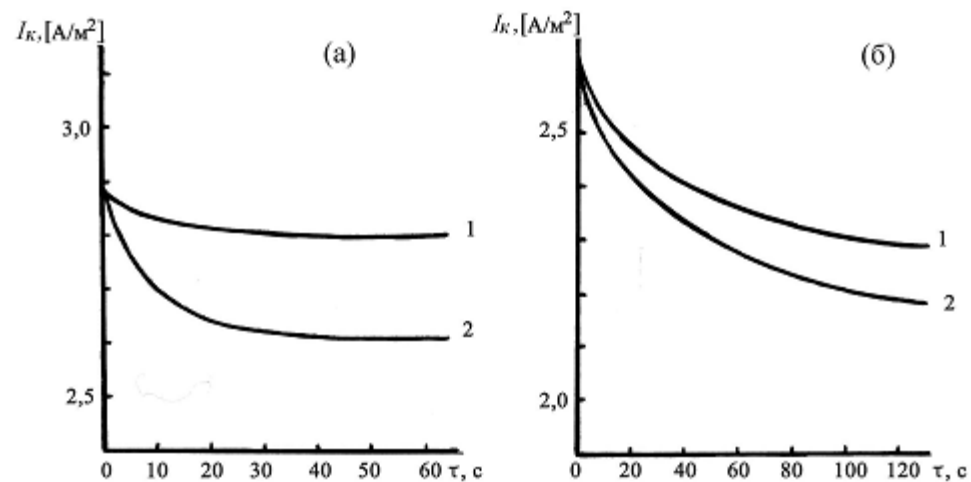


а – вещество I; б – вещество II; в – вещество III; г – вещество IV
 Рис. 2. Эффективные заряды атомов молекул (метод MNDO PM-3)

Таблица 2

Электрохимические параметры и коэффициенты торможения процесса коррозии стали 20

Среда	Ток коррозии, А/м ²			Потенциал коррозии, В			Коэффициенты торможения			
	I_c	I_k	I_a	$-E_c$	$-E_k$	$-E_a$	γ_c	γ_k	γ_a	γ_k/γ_a
0.1М НСl	3.98	125.89	251.19	0.325	0.370	0.245	–	–	–	–
0.1М НСl + I	1.12	33.11	95.50	0.340	0.480	0.230	3.55	3.80	2.63	1.46
0.1М НСl + II	1.00	50.12	95.50	0.300	0.440	0.235	3.98	2.51	2.63	0.96
0.1М НСl + III	1.12	79.43	125.89	0.290	0.410	0.230	3.55	1.58	1,99	0.80
0.1М НСl + IV	0.89	31.62	66.06	0.325	0.460	0.205	4.47	3.98	3.80	1.05



a – 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 (γ_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	γ_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-1,4дигидрохинолин-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. Третяк 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/>.