

А. А. Сикачина

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта

аспирант

sikachina@list.ru

С.М.Белоглазов

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта

профессор, доктор химических наук

заслуженный деятель науки РФ

smbeloglazov@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ЗАЩИТНЫМ
ЭФФЕКТОМ ОТ КОРРОЗИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ
ДЕСКРИПТОРОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ КЛАССА КОМПЛЕКСОНОВ,
ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ КАК ИНГИБИТОРЫ В СРЕДАХ
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ С УЧАСТИЕМ
СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ**

**RESEARCH OF DEPENDENCES BETWEEN PROTECTIVE EFFECT
FROM CORROSION AND QUANTOCHEMICAL THE DESCRIPTOR OF
THE MOLECULAR STRUCTURE OF ORGANIC COMPLEXONES
CLASS USED AS INHIBITORS IN ENVIRONMENTS OF
MICROBIOLOGICAL CORROSION WITH SULFATEREDUCTION
BACTERIA PARTICIPATION**

Цель исследования: В данном сообщении ставится цель исследования механизма действия органических ингибиторов микробиологической коррозии, порождаемой сульфатовосстанавливающими бактериями, путем квантово-химического подхода к описанию структуры молекулы. Расчетные

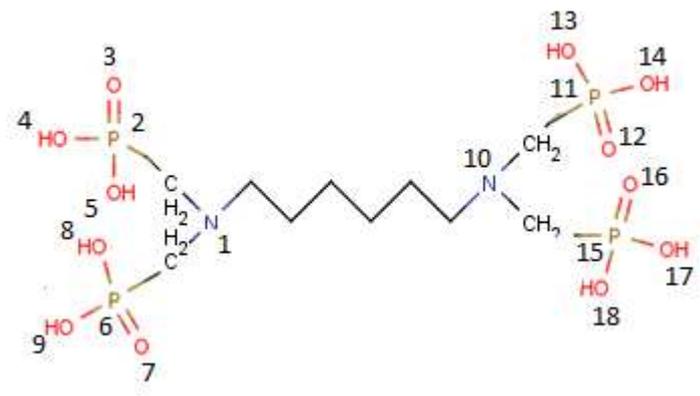
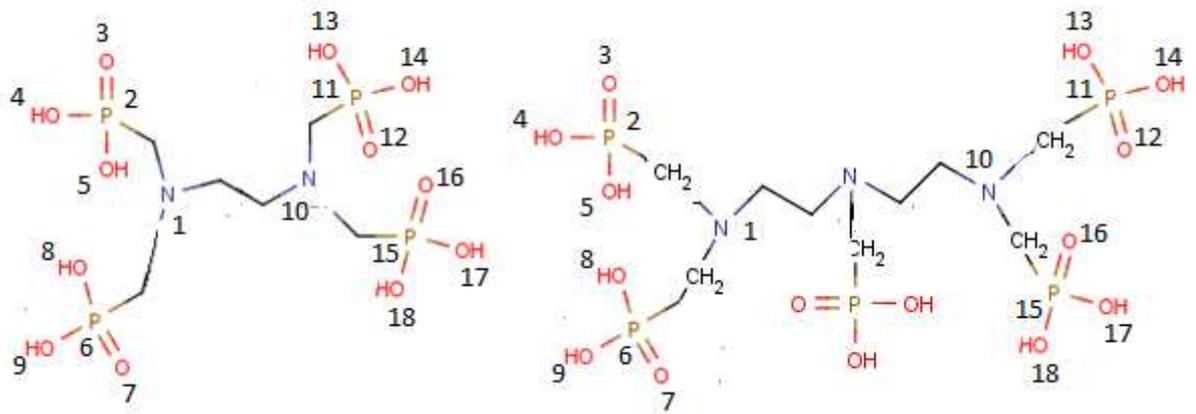
параметры находились в программе GAUSSIAN-2009 с применением полуэмпирических методов PM3, MNDO и неэмпирического DFT/B3LYP/3-21G*, что было сделано в статье аспиранта Сикачины А.А «Анализ строения азот- и фосфоразоторганических соединений по результатам полуэмпирических квантовохимических расчетов в сравнении с неэмпирическим», поэтому представленное сообщение можно считать продолжением и логическим дополнением этой работы.

Методы проведения испытаний: Вышеупомянутое исследование нами было проведено путем анализа коэффициентов корреляции смешанных моментов, которые будут высчитаны в программном комплексе STATISTICA 7.0 /1, 2, 6/ таким образом, что коэффициенты корреляции r_j^k , выражаемые в процентах, дадут возможность судить о вкладе расчетного молекулярного параметра ингибитора в его защитный эффект модельного образца стали Ст3 определенного объема в инокулированной 1 мл накопительной культуры СВБ. При этом, чем больше величина данного коэффициента, тем значимее такой вклад.

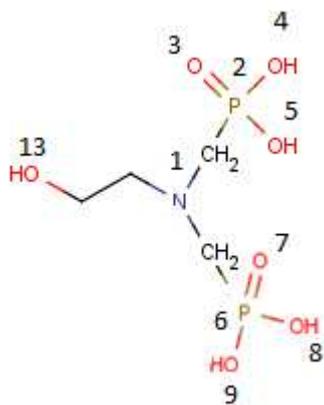
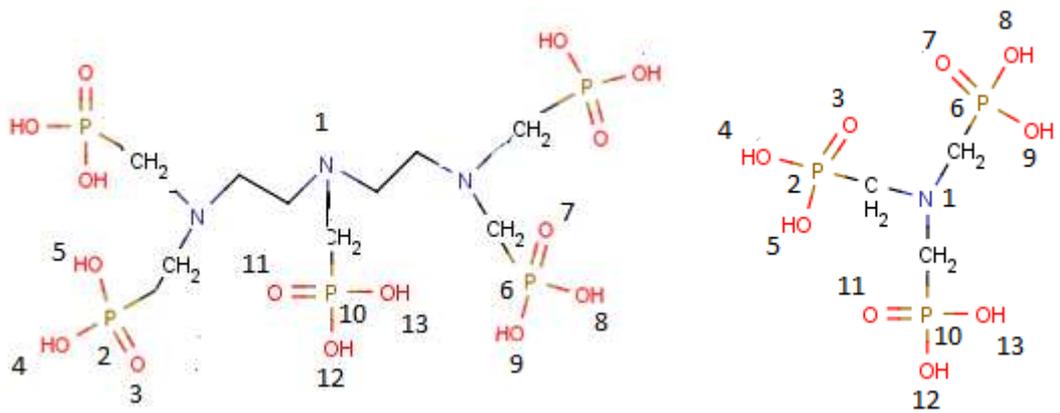
Согласно трехэтапной методике Г.С. Белоглазова, которая подробно описана в работе /4/ и в связи с необходимостью построения квадратной матрицы, исследованные 6 соединений нами были разделены на 2 серии, исходя из общности химической структурной формулы, которая является необходимой информацией для численного эксперимента /4/ со следующей атомной нумерацией (рисунок 1):

Рис. 1. Примененная атомная нумерация гетероатомов

2 серия



1 серия



Были построены коэффициенты корреляции между защитным эффектом конкретной серии ингибиторов в концентрации 1, 2, 5, 10 ммоль/л коррозионной среды и следующими дескрипторами, вычисленными вышеуказанными расчетными методами, привлекающимися для наиболее полной и достоверной характеристики корреляционных зависимостей:

- ✓ заряды на гетероатомах по анализу заселенностей Малликена
- ✓ значения энергий граничных орбиталей (высшей заполненной и низшей свободной)
- ✓ дипольный момент

Результаты и обсуждения: Данные, формата в долях единицы, сведены в таблицу 1

Таблица 1. Значения коэффициентов корреляции

	DFT/3-21G*				PM3				MNDO			
	<i>1 серия</i>				<i>1 серия</i>				<i>1 серия</i>			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
Q_N^1	-0.71	-0.93	-0.92	-0.78	-0.99	-0.96	-0.97	-1.00	-0.42	-0.04	-0.07	-0.32
Q_P^2	0.72	0.93	0.92	0.79	-0.37	0.02	-0.01	-0.27	-0.34	0.05	0.02	-0.24
Q_P^6	-0.25	-0.60	-0.58	-0.35	-0.37	0.02	-0.01	-0.27	-0.34	0.05	0.02	-0.24
Q_P^{10}	0.74	0.94	0.93	0.81	0.74	0.94	0.93	0.80	0.72	0.93	0.92	0.79
Q_O^4	0.68	0.91	0.90	0.76	-1.00	0.94	-0.91	-0.99	-0.45	-0.07	-0.10	-0.35
Q_O^5	0.59	0.86	0.84	0.67	0.13	-0.26	-0.23	0.02	-0.56	-0.19	-0.22	-0.46
Q_O^3	0.73	0.93	0.92	0.80	-0.59	-0.24	-0.27	-0.50	-0.22	0.17	0.14	-0.11
Q_O^8	0.92	1.00	1.00	0.96	1.00	0.97	0.97	1.00	0.73	0.94	0.93	0.80
Q_O^9	0.77	0.96	0.95	0.83	0.87	0.61	0.64	0.81	0.16	0.53	0.50	0.26
Q_O^7	0.82	0.53	0.56	0.75	0.66	0.33	0.36	0.58	-0.96	-0.79	-0.80	-0.93
Q_O^{12}	-0.82	-0.98	-0.97	-0.87	-0.73	-0.93	-0.92	-0.80	-0.71	-0.93	-0.91	-0.78
Q_O^{13}	0.19	0.55	0.52	0.29	-0.74	-0.94	-0.93	-0.81	-0.78	-0.96	-0.95	-0.85
Q_O^{11}	-0.74	-0.94	-0.93	-0.80	-0.72	-0.93	-0.92	-0.79	-0.74	-0.94	-0.93	-0.81
μ	1.00	0.89	0.90	0.98	-0.55	-0.19	-0.22	-0.46	-0.55	-0.18	-0.21	-0.45
ВЗМО	0.95	1.00	1.00	0.98	0.77	0.46	0.49	0.70	0.69	0.36	0.39	0.61
НСМО	0.70	0.92	0.91	0.77	-0.40	-0.72	-0.70	-0.50	-0.90	-1.00	-1.00	-0.94
	<i>2 серия</i>				<i>2 серия</i>				<i>2 серия</i>			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
Q_N^1	0.55	0.61	1.00	0.62	0.57	0.51	-0.30	0.50	0.78	0.85	0.97	0.83
Q_N^{10}	-0.06	0.02	0.75	0.03	0.19	0.10	-0.66	0.10	0.27	0.35	0.93	0.35

Q_p^2	0,98	0,96	0,43	0,96	-0,06	-0,14	-0,82	-0,14	0,66	0,60	-0,19	0,60
Q_p^6	-0,25	-0,17	0,62	-0,16	0,12	0,19	0,86	0,21	—	0,10	0,79	0,08
Q_p^{11}	0,74	0,69	-0,08	0,68	-0,89	-0,93	-0,90	-0,93	-0,86	-0,82	-0,13	-0,82
Q_p^{15}	-0,27	-0,20	0,59	-0,19	0,31	0,39	0,94	0,39	0,52	0,58	0,99	0,59
Q_o^4	1,00	0,99	0,53	0,98	-0,79	-0,82	-0,97	-0,84	0,96	0,93	0,35	0,93
Q_o^5	0,06	0,13	0,82	0,14	0,98	0,94	0,43	0,96	-1,00	-0,98	-0,57	-0,99
Q_o^3	0,65	0,59	-0,20	0,59	-1,00	-0,99	-0,57	-0,99	0,31	0,23	-0,57	0,23
Q_o^8	-0,84	-0,79	-0,08	-0,79	-0,13	-0,05	0,70	-0,05	0,47	0,54	0,98	0,54
Q_o^9	0,70	0,75	0,99	0,75	0,51	0,44	-0,36	0,44	0,45	0,52	0,98	0,52
Q_o^7	-0,71	-0,76	-0,99	-0,77	-0,89	-0,95	-0,90	-0,93	-0,89	-0,91	-0,90	-0,93
Q_o^{13}	0,84	0,79	0,08	0,79	-0,99	-0,97	-0,49	-0,97	-0,45	-0,37	0,43	-0,37
Q_o^{14}	0,55	0,48	-0,32	0,48	0,89	0,93	0,90	0,93	-0,38	-0,46	-0,96	-0,46
Q_o^{12}	-0,82	-0,77	-0,05	-0,77	-0,94	-0,91	-0,32	-0,91	-0,73	-0,80	-0,99	-0,79
Q_o^{17}	0,12	0,19	-0,13	0,20	0,93	0,93	0,85	0,96	0,99	1,00	0,71	1,00
Q_o^{18}	0,70	0,64	0,86	0,64	0,36	0,28	-0,51	0,28	0,95	0,97	0,82	0,97
Q_o^{16}	-0,58	-0,64	-1,00	-0,64	0,30	0,22	-0,57	0,22	-0,98	-0,96	-0,43	-0,96
μ	0,71	0,65	-0,12	0,65	0,37	0,29	-0,51	0,29	-0,74	-0,80	-0,98	-0,80
ВЗМО	0,85	0,80	0,10	0,80	0,99	1,00	0,70	1,00	0,24	0,17	-0,62	0,15
НСМО	-0,97	-0,95	0,41	-0,95	-0,68	-0,62	0,16	-0,62	-0,91	-0,88	-0,24	-0,88

Распределение коэффициенты корреляции в таблице проще всего обсудить исходя из обычно применяемой шкалы Чеддока /3, 6/, которая формируется из показателя тесноты связи и ее силы (значения показаны по модулю), что отражено в таблице 2:

Таблица 2. Значения по модулю шкалы Чеддока

Показания тесноты связи, %	10...30	30...50	50...70	70...90	90...99
Сила связи	слабая	умеренная	заметная	высокая	весьма высокая

В контексте нашей задачи наиболее значимым коэффициентом корреляции является показатель тесноты связи 1,00 (100%), т.е. «полная», незначимые — 0,01 (1%), т.е. «несущественная» по силе /1, 2/, где параметр тесноты связи отображает связь защитного эффекта серии молекул органического ингибитора с квантовохимическим дескриптором.

Согласно правилу о матрице корреляций, в рамках предъявленной задачи [+] значит, что, если каким-либо образом увеличатся значения примененных дескрипторов, то защитный эффект должен также вырасти и

наоборот. [-] значит, что, если каким-либо образом увеличатся значения примененных дескрипторов, то защитный эффект должен уменьшиться и наоборот /2/.

При исследовании полученных коэффициентов в серии 2 наблюдается их почти полная схожесть в концентрации 2 и 10 мМ/л, а в серии 1 — в концентрации 1 и 10 мМ/л, а также 2 и 5 мМ/л во всех использованных методах.

По серии 1, анализируя статистики по всем использованным методам, видно, что защитный эффект будет сильно и напрямую зависеть от заряда на атоме P^{10} при всех концентрациях, а также от O^8 , O^9 , и от энергии граничной орбитали ВЗМО. При помощи сильно выраженного положительного заряда атома P^{10} молекула способна подойти к отрицательно заряженной поверхности исследуемого образца стали, т.е. обуславливать процесс электросорбции. Атомы O^8 и O^9 , и энергия ВЗМО, благодаря донированию электронной плотности на d-орбитали атомов металла, обуславливают процесс хемосорбции.

Принимая во внимание, что неэмпирический метод гибридного функционала электронной плотности является наиболее приближенным к истине, можно сказать, что защитный эффект будет расти также и при росте следующих дескрипторов: эффективных зарядов: O^4 , O^5 , O^3 , O^7 , O^{13} , дипольного момента и энергии граничной НСМО, причем с большей долей вероятности наиболее сильно будет сказываться заряд на O^7 , поскольку РМЗ показывает близкую по шкале Чеддока распределение, а он является одним из наиболее параметризованных полуэмпирических методов. Здесь также прослеживается влияние кетогрупп (O^3 и O^7), которые являются эффективными донорами электронной плотности на металл /7/, в свою очередь мезомерно получая электроны от O^4 и O^8 , судя по коэффициентам корреляции. Энергия НСМО и дипольный момент вносят вклад в явление электросорбции.

Степень зарядности атома N^1 и P^6 . согласно правилу о матрице корреляций, обратно пропорциональна значению защитного эффекта, что связано, очевидно, со стерическими препятствиями и снижением адгезивности, которые создают наличие трех заместителей и углеводородные цепочки. То же можно сказать и о O^{11} и O^{12} , имеющих отрицательные знаки коэффициентов корреляции во всех примененных методах. O^{13} имеет умеренную связь с защитным эффектом или обратно пропорциональную зависимость от него.

В серии 2 решающее влияние на защитный эффект, проявляемый ингибитором, будет иметь эффективный заряд на атоме N^1 при всех концентрациях. Заряд на атоме N^{10} оказывает несколько более слабое влияние на защитный эффект, очевидно, сказывается резкое уменьшение адгезии молекул на поверхности металла, связанной с увеличением длины углеводородной цепи. Для P^2 методы DFT и MNDO показывают высокие коэффициенты корреляции, и почти везде одинаковые знаки, что служит основанием предполагать его ответственность за электросорбцию на поверхности металла в большей степени, чем это присутствует у атома P^{11} и тем более у P^6 . Для O^4 , O^5 , O^9 — аналогично O^{13} , O^{14} , O^{18} — в двух расчетных методах получены схожие распределения, что дает основание предположить, что за их счет происходит химическая адсорбция на металлоповерхности. Атомы O^8 , O^{17} не показали вклада в защитный эффект, что, скорее всего, связано со стерическими препятствиями при адсорбции молекулы. Гидроксидные O^{17} и O^{18} показывают высокий вклад в значение защитного эффекта, но меньший, чем вышеописанные атомы. Энергия ВЗМО также показывает высокие коэффициенты корреляции с прямым влиянием на защитный эффект.

В отличие от распределения предыдущей серии, заряды на кетогруппах O^3 , O^7 , O^{12} , O^{16} показали обратный вклад в защитный эффект серии молекул. То же можно сказать и об энергии НСМО. Заряд на атоме P^{15} показал прямой вклад в физическую адсорбцию лишь по полуэмпирическим методам, что,

вероятно, недостоверно, учитывая их приближенность. Объяснение этому указывается выше и связано оно, вероятно, с наличием в структуре весьма длинных углеводородных цепочек. Анализируя коэффициенты корреляции, можно видеть, что дипольный момент играет среднюю роль во вкладе в электросорбцию, что в обеих сериях молекул можно объяснить достаточно симметричным строением молекул.

БИБЛИОГРАФИЯ.

1. Боровиков В.П. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов (2-е издание). СПб., 2003. – 688с
2. Боровиков В.П., Боровиков И.П. STATISTICA – Статистический анализ и обработка данных в среде Windows — М.: 1998, 592 с
3. Немухин А.В. Компьютерное моделирование в химии // Соросовский образовательный журнал. 1998. №6. С. 43-57.
4. Белоглазов Г.С. Квантово-химический расчет ингибиторов коррозии с биоцидной активностью на СРБ // Коррозия и защита металлов – межвузовский тематический сборник научных трудов: Вып. 7— Калининград, 1988
5. Габлер Е.В., Генкин А.А. Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях. - Л.: Медицина, 1973.
6. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибитора коррозии. — Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета, 1978. – 184 с
7. Терюшева С.А. Исследование производных гидрохинона и 1,4-бензохинона как ингибиторов коррозии, наводороживания стали и биоцидов на СРБ : диссертация ... кандидата химических наук :

05.17.03 / Терюшева Светлана Александровна;- Калининград, 2011.-
221 с.: ил.