

Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г.Шевченка

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь: магістра

на тему

**ВПЛИВ КОМПЛЕКСІВ ПОХІДНИХ ТРИАЗОЛОАЗЕПІНУ З
НАНОЧАСТИНКАМИ ZnO НА МІКРОБНУ КОРОЗІЮ СТАЛІ**

Виконала:

студентка 6 курсу 62 групи

спеціальності 102 Хімія

Коваленко Катерина Євгеніївна

Керівник:

доцент кафедри хімії, технологій та

фармації, кандидат біологічних наук

Ткаченко Світлана Валентинівна

Роботу подано до розгляду «12» грудня 2025 року.

Студент(ка)

Коваленко
(підпис)

Коваленко К. Є.

(прізвище та ініціали)

Науковий керівник

Ткаченко
(підпис)

Ткаченко С. В.

(прізвище та ініціали)

Рецензент

Демченко
(підпис)

Демченко Н. Р.

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота розглянута на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації

протокол № 6 від «12» грудня 2025 року.

Студент(ка) допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри

Курмакова
(підпис)

Курмакова І.М.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Поєднання наночастинок металів та органічних речовин з протикорозійними властивостями, зокрема нітрогеновмісних гетероциклічних сполук, є новою альтернативою для інгібування процесу мікробної корозії сталі. Оцінка перспективи застосування комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинами ZnO для створення нових інгібіторів мікробної корозії сталі є актуальною та недостатньо вивченою.

Мета роботи – дослідити вплив наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі на процес мікробної корозії сталі, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4.

Об'єкт дослідження – процес мікробної корозії сталі за присутності наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі.

Предмет дослідження – наночастинки ZnO, похідні триазолоазепіну та комплекси на їх основі як інгібітори-біоциди мікробної корозії сталі.

При виконанні роботи використані наступні методи дослідження: аналіз інформативних джерел, мікробіологічні, хіміко-аналітичні, корозійні (гравіметричний, електрохімічний), статистична обробка результатів.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше досліджено біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 та протикорозійні властивості за умов мікробної корозії сталі комплексів складу наночастинок ZnO з похідними триазолоазепіну.

Результати дослідження були обговорені на Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю студентів, аспірантів і молодих учених «Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх навчання», 18 листопада 2025 року, м. Чернігів (Додаток А).

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. НІТРОГЕНОВМІСНІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ, НАНОЧАСТИНКИ ТА ЇХ КОМПЛЕКСИ ЯК ІНГІБІТОРИ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ	10
1.1. Особливості мікробної корозії металів.....	10
1.1.1. Мікроорганізми, що спричиняють руйнування металів.....	10
1.1.2. Біоплівка та її вплив на мікробну корозію металів.....	13
1.2. Перспективні нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки як інгібітори- біоциди мікробної корозії металів.....	15
1.3. Наночастинки та їх застосування.....	24
1.3.1. Властивості та класифікація наночастинок.....	24
1.3.2. Методи синтезу наночастинок.....	27
1.3.3. Застосування наночастинок для захисту від корозії металів.....	30
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	33
2.1. Об'єкти досліджень.....	33
2.2. Методи дослідження.....	35
2.2.1. Біоцидні властивостей похідних триазолоазепіну, наночастинок ZnO та їх комбінацій щодо сульфатвідновлювальних бактерій.....	35
2.2.2. Корозійні дослідження. Гравіметричний метод.....	36
2.2.3. Корозійні дослідження. Електрохімічний метод.....	39
2.2.4. Комп'ютерне моделювання та розрахунки.....	40
2.2.5. Статистична обробка експериментальних даних.....	41
РОЗДІЛ 3. БІОЦИДНІ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ТРИАЗОЛОАЗЕПІНУ В КОМБІНАЦІЇ З НАНОЧАСТИНКАМИ ZnO.....	42
3.1. Біоцидні властивості наночастинок ZnO в комбінації з похідними триазолоазепіну.....	42

3.2. Протикорозійні властивості похідних триазолоазепіну, наночастинок ZnO та їх комплексів.....	46
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	57
ДОДАТКИ.....	66

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинка

ТА – триазолоазепін

СВБ – сульфатвідновлювальні бактерії

СП – Середовище Постгейта «В»

ВСТУП

Корозія металів є серйозною проблемою для багатьох галузей промисловості, оскільки вона спричиняє руйнування металічних конструкцій в агресивних середовищах, що призводить до забруднення навколишнього середовища та значних економічних втрат. Особливо небезпечною є корозія, спричинена діяльністю мікроорганізмів, які здатні швидко розмножуватись, пристосовуватись до змін середовища та утворювати біоплівки на поверхні металів. Такі біоплівкові структури формують мікросередовища, в яких відбуваються біоелектрохімічні процеси корозії, що сприяють руйнуванню металів [63].

Для захисту від мікробної корозії застосовують речовини, які здатні пригнічувати корозію та спричиняти загибель мікроорганізмів, що її викликають. Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки, зокрема похідні піридину, імідазолу, триазолу та триазолоазепіну, є перспективними в захисті металів від мікробної корозії [12].

Розвиток нанотехнологій відкрив нові можливості у протикорозійному захисті металів. Наночастинки металів, їх оксидів або сплавів вирізняються високою реакційною здатністю та біологічною активністю. Вони широко застосовуються в медицині, хімічній, фармацевтичній та харчовій промисловості [7]. Завдяки фізико-хімічним особливостям, наночастинки є ефективними інгібіторами корозії в різних агресивних середовищах [3, 5, 18, 19, 46, 53].

Перспективним напрямком є застосування наночастинок у вигляді комплексів з органічними сполуками, зокрема нітрогеновмісними гетероциклічними сполуками, в захисті металів від корозії [4, 36]. Перевагою таких інгібіторів є екологічність та висока ефективність при низьких концентраціях.

Актуальність роботи. Пошук і розробка сучасних ефективних інгібіторів мікробної корозії сталі проводять серед наноматеріалів, зокрема поєднанням

наночастинок металів та органічних речовин з протикорозійними властивостями. Такі нанокмпозитні комплекси можна вважати новою альтернативою для гальмування процесу мікробної корозії сталі. Біоцидну дію наночастинок ZnO по відношенню до сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfovibriosp.* M-4.1, компонентів сульфідного мікробного угруповання показана нами раніше [58, 59]. Також встановлено, що похідні триазолоазепіну є інгібіторами мікробної корозії сталі [64]. Оцінка перспективи застосування комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO для створення нових інгібіторів мікробної корозії сталі є актуальною.

Мета – дослідити вплив наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі на процес мікробної корозії сталі, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium sp.* TC 4.

Завдання:

1. Проаналізувати та охарактеризувати перспективні нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки, наночастинки металів та нанокмпозитні комплекси для захисту сталі від мікробної корозії.
2. Дослідити біоцидні властивості наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium sp.* TC 4.
3. Дослідити протикорозійні властивості наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі за умов мікробної корозії сталі.
4. Дослідити вплив нанокмпозитних комплексів на чисельність сульфатвідновлювальних бактерій у біоплівці та планктоні, метаболічну активність бактерій за умов мікробної корозії сталі.
5. Оцінити корозійно-електрохімічну поведінку сталі за присутності наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі.
6. Оцінити перспективу застосування комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO як інгібіторів-біоцидів мікробної корозії сталі.

Об'єкт дослідження – процес мікробної корозії сталі за присутності наночастинок ZnO, похідних триазолоазепіну та комплексів на їх основі.

Предмет дослідження – наночастинки ZnO, похідні триазолоазепіну та комплекси на їх основі як інгібітори-біоциди мікробної корозії сталі.

Методи дослідження: аналіз інформативних джерел, мікробіологічні, хіміко-аналітичні, корозійні (гравіметричний, електрохімічний), статистична обробка результатів.

Наукова новизна. Уперше досліджено біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 та протикорозійні властивості за умов мікробної корозії сталі комплексів складу наночастинки ZnO з похідними триазолоазепіну. Дана оцінка перспективності їх застосування як інгібіторів-біоцидів мікробної корозії сталі.

Апробація результатів дослідження. Результати дослідження були обговорені на Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю студентів, аспірантів і молодих учених «Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх навчання», 18 листопада 2025 року, м. Чернігів (Додаток А).

РОЗДІЛ 1

НІТРОГЕНОВМІСНІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ, НАНОЧАСТИНКИ ТА ЇХ КОМПЛЕКСИ ЯК ІНГІБІТОРИ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

1.1. Особливості мікробної корозії металів

Мікробна корозія – це процес руйнування металічних матеріалів, що відбувається під дією мікроорганізмів (бактерії, гриби, водорослі) або продуктів їх життєдіяльності [54].

Мікробна корозія, залежно від типу металу та середовища, може проявлятися у вигляді локалізованої корозії, такої як точкова корозія, або у вигляді загальної корозії. Вона може відбуватися в різних середовищах, включаючи морську та прісну воду, ґрунти, харчові продукти, демінералізовану воду, стічні води, авіаційний бензин та технологічні хімікати [25].

1.1.1. Мікроорганізми, що спричиняють руйнування металів

Серед основних мікроорганізмів, що спричиняють та прискорюють мікробну корозію виділяють бактерії, гриби та водорослі, які широко поширені в ґрунті, повітрі, прісній та морській воді. Бактерії є найважливішими серед мікроорганізмів, які беруть участь в утворенні корозії. Залежно від споживання кисню бактерії поділяються на аеробні та анаеробні бактерії. Зазначається, що анаеробні бактерії пов'язані з вищою швидкістю утворення корозії, порівняно з аеробними бактеріями [17].

Процес мікробної корозії, спричиненої бактеріями, включає катодну деполяризацію при якій бактерії поглинають водень, що утворюється на катоді, а також утворення при метаболізмі бактерій агресивних речовин (S^{2-} , H_2SO_4 , HNO_3 та інші), що викликають руйнування поверхні металів [15].

Найбільш небезпечними серед мікроорганізмів, які спричиняють корозію є сульфатвідновлювальні бактерії родів *Desulfobacterales*, *Desulfovibrionales*, *Syntrophobacterales*, *Desulfosporosinus*, *Desulfotomaculum* та *Desulfosporomusa*. Вони використовують сульфат (SO_4^{2-}) як кінцевий акцептор електронів у своєму метаболізмі, в результаті чого утворюються сульфіди та сірководень. Утворені речовини будуть сприяти точковій корозії металевих поверхонь [34].

Згідно з теорією катодної деполяризації, механізм цього процесу можна представити таким чином [34]:

1) Окисно-відновна реакція між залізом та водою:

Окислення заліза (анодна реакція) : $4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$

Дисоціація води : $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$

Відновлення протонів (катодна реакція) : $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H}$

2) Сульфатвідновлювальні бактерії використовують утворений водень для відновлення сульфату: $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

3) Утворення продукту корозії : $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$

Далі сульфід заліза (FeS), який утворюється під час цього процесу, буде катодно реагувати з поверхнею металу, що призводить до посиленого руйнування металу [34].

До інших анаеробних та аеробних бактерій, що викликають руйнування металів, відносять:

1) Бактерії, що відновлюють залізо родів *Pseudomonas* і *Shewanella*. Роль бактерій, що відновлюють залізо в утворенні корозії пояснюється тим, що ці бактерії відновлюють Fe^{3+} до розчинного Fe^{2+} в анаеробних умовах, що призводить до видалення захисного шару плівки Fe^{3+} , який утворюється на відкритих поверхнях залізних сплавів. Також, вони здатні використовувати кисень в аеробних умовах, що буде прискорювати корозію [29].

2) Бактерії, що окислюють залізо родів *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Sphaerotilus*. Ці бактерії отримують енергію для росту окислюючи Fe^{2+} до Fe^{3+} з киснем як кінцевим акцептором електронів, які в анаеробному середовищі

випадають у вигляді гідроксидів заліза, що спричиняють різні типи мікробної корозії [28].

3) Кислотоутворюючі бактерії, які продукують органічні кислоти, накопичення яких призводить до зниження рН середовища, утворюючи кисле середовище, що сприяє корозії сталі в біоплівках. Органічні кислоти мають здатність буферизувати середовище, тому за однакового рН вони є більш корозійні, порівняно з сильними кислотами [45].

4) Слизоутворюючі бактерії родів *Pseudomonadaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Micrococcaceae* і *Bacillaceae*. Ці бактерії виробляють позаклітинні полімерні речовини, які містять полісахариди, білки, нуклеїнові кислоти та ліпіди, які в свою чергу формують матрицю біоплівки. Також, слизоутворюючі бактерії, виробляючи позаклітинні полімерні речовини, можуть змінювати концентрацію кисню на поверхні металу, створюючи умови, сприятливі для росту інших мікроорганізмів [32].

5) Бактерії, що окислюють сірку. Основними бактеріями, що окислюють сірку, які спричиняють мікробну корозію, є бактерії роду *Thiobacillus*. Вони здатні окислювати сірководень (H_2S) до елементарної сірки або елементарну сірку до сірчаної кислоти (H_2SO_4), що призводить до швидкого руйнування сталевих матеріалів [55].

6) Нітратвідновлювальні бактерії. Ці бактерії в анаеробних умовах відновлюють нітрати (NO_3^-) до нітритів (NO_2^-), а далі до газоподібних продуктів, таких як азот (N_2) та оксид азоту (N_2O), що в подальшому призводить до руйнування металів [65].

Іншими мікроорганізмами, що спричиняють корозію є гриби та водорості.

Гриби являють собою еукаріотичні організми, які здатні швидко розмножуватись у вологому середовищі та виробляють широкий спектр органічних кислот, які спричиняють руйнування металів. Наприклад, органічні кислоти, індуковані такими видами грибів як *Aspergillus niger* і *Penicillium*, розчиняють мідь, цинк і залізо. Крім того, гриби можуть осідати на поверхні

металу, створюючи таким чином безкисневе середовище для анаеробних бактерій, особливо корисне для сульфатвідновлюючих бактерій [41].

Водорості - це одноклітинні водні мікроорганізми, які отримують енергію шляхом фотосинтезу та впливають на корозію металів. В роботі [49] автори продемонстрували, що за присутності *Chlorella vulgaris*, яка є видом водорості, швидкість корозії вуглецевої сталі збільшилась у 4 рази, а також, швидкість корозії вдень була вищою, ніж уночі. В дослідженні [20] автори з'ясували, що прикріплення такого виду водорості як *Scenedesmus vacuolatus*, посилювало корозію нержавіючої сталі.

Таким чином присутність бактерій, водоростей та грибів на металевих поверхнях може значно прискорити процеси корозії.

1.1.2. Біоплівка та її вплив на мікробну корозію

Біоплівка являє собою угруповання мікроорганізмів, в якій клітини прикріплені до певної поверхні або одна до одної та занурені в матрицю з позаклітинних полімерних речовин, які вони самостійно продукують. У такому стані мікроорганізми змінюють свій фенотип – зокрема, змінюються темпи їхнього росту. Біоплівки можуть включати як один, так і кілька видів мікроорганізмів [72].

Процес формування біоплівки включає такі стадії [42]:

1) Адгезія мікроорганізмів. На початковому етапі вільно плаваючі бактерії за рахунок сил Ван-дер-Ваальса прилипають до поверхні.

2) Утворення біоплівки. Після прикріплення бактерії починають розмножуватись та виділяти позаклітинні полімерні речовини, що забезпечує утворення мікроколонії з упорядкованою структурою.

3) Дозрівання біоплівки. Мікроколонії продовжують рости та розвиватися, формуючи більш складну структуру біоплівки. Матрикс позаклітинних полімерних речовин стає більш щільним та організованим, забезпечуючи структурну стабільність біоплівки та захист мікроорганізмів.

Усередині біоплівки формуються канали, що забезпечують циркуляцію поживних речовин, кисню та продуктів метаболізму, а також видалення відходів. Зріла біоплівка має високу стійкість і важко піддається видаленню.

4) Розсіювання біоплівок. Бактерії відриваються від біоплівки та повертаються до планктонного стану, щоб колонізувати нові поверхні. Цей процес може бути активним чи пасивним. Розсіювання біоплівок може бути викликане змінами навколишнього середовища - зниженням або підвищенням температури, нестачею поживних речовин чи кисню, накопиченням токсичних метаболітів тощо.

Біоплівки можуть мати різну товщину - від мікрометрів до міліметрів. В залежності від виду бактерій та умов середовища, розвиток та дозрівання біоплівок може тривати від кількох годин до кількох місяців. Завдяки структурі біоплівки бактерії створюють особливе та стабільне мікросередовище, яке суттєво відрізняється від оточуючого середовища за складом і розподілом компонентів [26].

Мікросередовище всередині біоплівок може сприяти корозії металів та прискорювати її швидкість такими шляхами [51]:

1) у біоплівці розподіл кисню відбувається нерівномірно, що призводить до створення аеробних та анаеробних зон, які сприяють розвитку різних типів бактерій. Наприклад, залізоокислювальні бактерії будуть активно розвиватися в аеробних зонах, а сульфатвідновлювальні - в анаеробних;

2) внаслідок метаболізму бактерій у біоплівці накопичуються органічні кислоти (CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ тощо), які будуть знижувати рН середовища та сприяти анодному розчиненню металічної поверхні;

3) позаклітинні полімерні речовини у біоплівці містять різні функціональні групи, які при взаємодії з поверхнею металу здатні зв'язувати іони металів у комплекси, що буде змінювати електрохімічні параметри середовища;

4) метаболіти та ферменти, які виробляють мікроорганізми всередині біоплівки, здатні прискорювати руйнування металів;

5) переносники електронів у біоплівці (цитохроми, флавіни, феназини тощо) забезпечують обмін електронами між клітинами та металом, що впливає на тип та швидкість мікробної корозії.

Таким чином біоплівка являє собою складне організоване угруповання мікроорганізмів, яке сприяє посиленому руйнуванню металів.

1.2. Перспективні нітрогеновмісні органічні гетероциклічні сполуки як інгібітори-біоциди мікробної корозії металів

Органічні сполуки вважаються одним із найефективніших і економічно вигідних засобів захисту металів від корозії. Серед усіх органічних сполук особливо часто як інгібітори досліджують гетероциклічні сполуки з атомами нітрогену, наприклад, триазоли, імідазоли, тіазоли, піридини та інші. Нітроген у складі таких молекул має неподілену електронну пару, що сприяє їх адсорбції на металевій поверхні. Крім того, якщо в молекулі є полярні функціональні групи, які містять нітроген, такі як $-NH_2$, $-NO_2$, $-CONH_2$, $-NH$ або $-CN$, антикорозійний захист може підвищуватись, а також може покращуватись розчинність таких сполук у полярних електролітах [39].

Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки як інгібітори мікробної корозії діють за комплексним механізмом, який охоплює як фізико-хімічну взаємодію з металевою поверхнею, так і біоцидну активність проти корозійно-активних мікроорганізмів [2].

Гетероциклічні сполуки, завдяки наявності електронодонорних атомів нітрогену, мають здатність до адсорбції на поверхні металу та утворюють захисний шар. Він виконує роль бар'єру, який ізолює метал від агресивних корозійних агентів. На цей процес впливають як структура самої сполуки, так і тип металу та властивості середовища, в якому він перебуває. Залежно від

природи взаємодії, адсорбція може бути хімічною, фізичною або комбінованою [2].

Гетероатоми, що присутні в структурі гетероциклів, змінюють електронну густину молекули. Це, в свою чергу, буде змінювати хід електрохімічних процесів і, відповідно, знижувати швидкість корозії. Такі сполуки можуть як віддавати, так і приймати електрони [2].

Деякі гетероциклічні сполуки чинять біоцидну дію. Вони порушують метаболічні процеси бактерій, що сприяють корозії, таких як сульфатвідновлювальні бактерії. Це досягається шляхом порушення синтезу клітинної стінки; інгібування ферментів, пов'язаних з корозійними метаболітами та ушкодження клітинної мембрани, що призводить до загибелі бактерій [2].

Серед нітрогеновмісних органічних гетероциклічних сполук виділяють:

1. Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки з одним атомом Нітрогену.

З нітрогеновмісних гетероциклічних сполук з одним атомом Нітрогену як інгібітори корозії широко вивчаються похідні хіноліну, піридину та акридину, але найбільш поширеними сполуками, які ефективно використовуються для інгібування корозії є похідні піридину та його четвертинні солі, які виявляють антимікробні властивості [56].

Автори роботи [14] дослідили здатність до інгібування корозії та антимікробні властивості похідної піридину, яку вони отримали шляхом функціоналізації амінокислоти ваніліну. Результати показали, що ця сполука ефективно інгібує корозію сталі у нафтовій пластовій воді при 100 мг/л та значно знижує кількість сульфатвідновлювальних бактерій після її додавання.

В роботі [44] описано четвертинні солі піридину (рис.1.1), які здатні інгібувати мікробну корозію сталі, спричинену сульфатвідновлювальними бактеріями родів *Desulfovibrio* і *Desulfomicrobium*. Було встановлено, що ці сполуки демонструють ефективність інгібування від 50% до 97,2%. Найефективнішим інгібітором виявилась сполука 1-{2-[(2,3-диметилфеніл)аміно]-2-оксоетил}-4-(N-фенілгліцил)піридиній хлорид, яка

продемонструвала ефективність інгібування 97,2% у середовищі з сульфатвідновлюючими бактеріями роду *Desulfovibrio*.

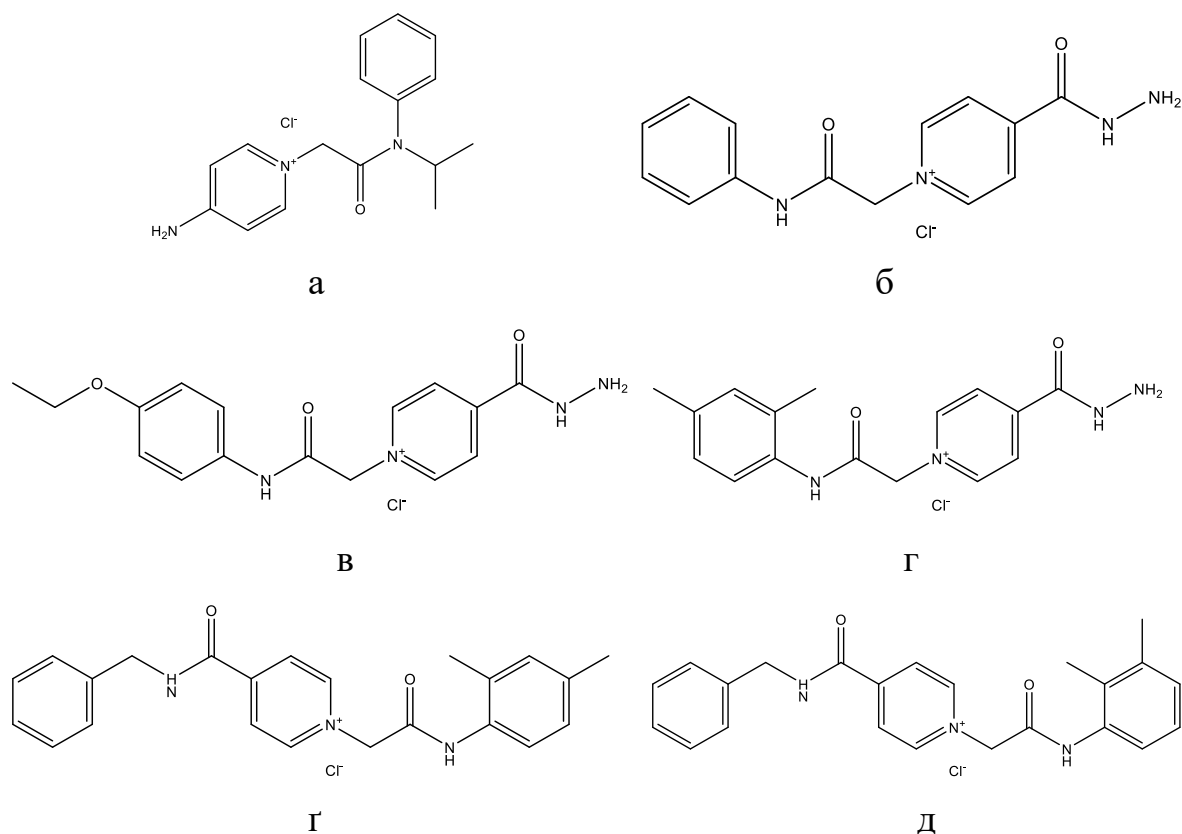


Рис. 1.1. Структурні формули четвертинних солей піридину: а) 4-аміно-1-{2-[ізопропіл(феніл)аміно]-2-оксоетил}піридинію хлорид; б) 1-(2-аніліно-2-оксоетил)-4-(гідразинокарбоніл) піридиній хлорид; в) 1-{2-[(4-етоксифеніл)аміно]-2-оксоетил}-4-(гідразинокарбоніл)піридинію хлорид; г) 1-{2-[(2,4-диметилфеніл)аміно]-2-оксоетил}-4-(гідразинокарбоніл)піридинію хлорид; г) 1-{2-[(2,4-диметилфеніл)аміно]-2-оксоетил}-4-(N-фенілгліцил)піридиній хлорид; д) 1-{2-[(2,3-диметилфеніл)аміно]-2-оксоетил}-4-(N-фенілгліцил)піридиній хлорид.

2. Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки з двома атомами Нітрогену.

Найважливішими та найбільш вивченими нітрогеновмісними сполуками з двома атомами Нітрогену як інгібітори корозії є похідні імідазолу. Вони демонструють високу ефективність у захисті металів від корозії. Імідазол та його похідні проявляють високу біологічну активність, включаючи

антимікробну дію, що свідчить про можливість застосування цих сполук як біоцидів проти сульфатвідновлювальних бактерій [21].

Було продемонстровано комплекси тризаміщених імідазолів з хлоридною, оцтовою та природною нафтовою кислотами (рис. 1.2), які здатні інгібувати корозію сталі та виявляють бактерицидну дію проти сульфатвідновлювальних бактерій в середовищі ізопропілового спирту. Найвищу бактерицидну активність виявили у 2-(2-нітрофеніл)-1H-фенантро[9,10-d]імідазолій хлоридного комплексу, який знищив 95% бактерій, що свідчить про можливість його застосування як інгібітора-біоцида [27].

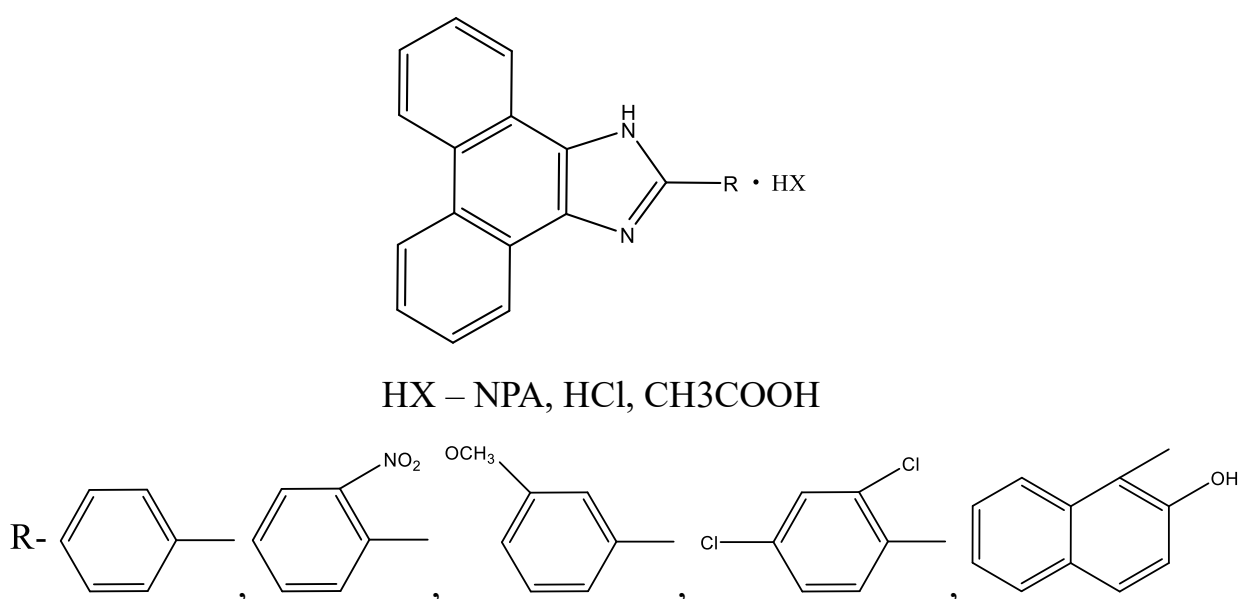


Рис. 1.2. Комплекси тризаміщених імідазолів з хлоридною, оцтовою та природною нафтовою кислотами.

3. Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки з трьома атомами Нітрогену.

Серед нітрогеновмісних гетероциклічних інгібіторів найбільша увага зосереджена на похідних 1,2,3-триазолу та 1,2,4-триазолу. Завдяки наявності вільних електронних пар на трьох атомах Нітрогену, ці сполуки здатні ефективно взаємодіяти з металевими поверхнями, тому вони широко застосовуються як інгібітори корозії різних металів та сплавів в агресивних

середовищах. Крім того, похідні триазолу виявляють антимікробні властивості, що розширило можливість їх застосування і для мікробної корозії, спричиненої сульфатвідновлювальними бактерії [48].

Похідні 1,2,4 – триазолу (рис. 1.3), такі як 5-(феніл)-4Н-1,2,4-триазол-3-тіол, 3-(бензилтіо)-5-феніл-1Н-1,2,4-триазол та 3-(децилтіо)-5-феніл-1Н-1,2,4-триазол виявляють високу антимікробну активність щодо сульфатвідновлювальних бактерій, а також ефективно інгібують корозію вуглецевої сталі в кислому середовищі [50].

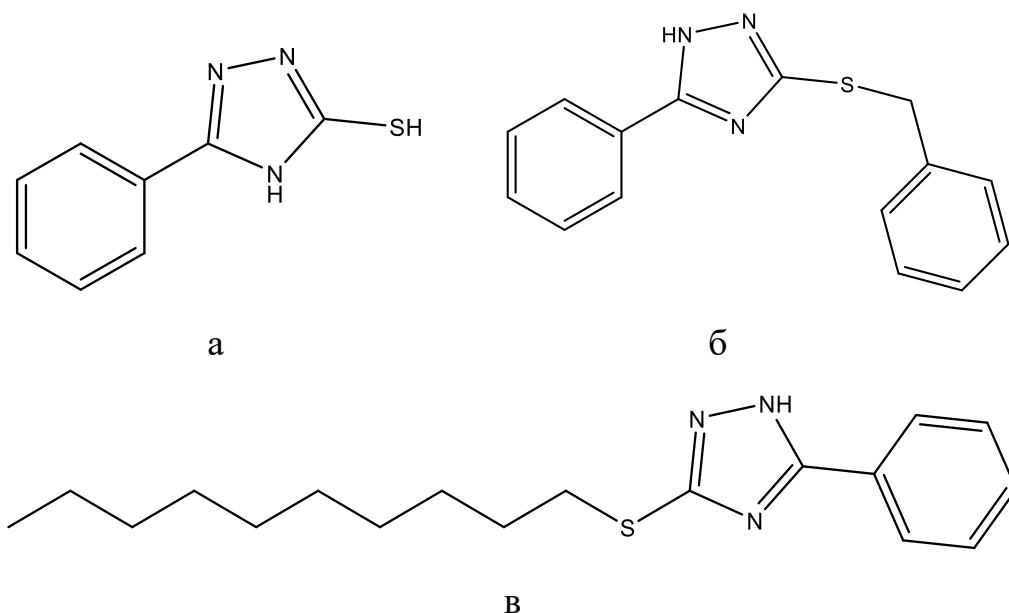


Рис. 1.3. Похідні 1,2,4 – триазолу: а) 5-(феніл)-4Н-1,2,4-триазол-3-тіол; б) 3-(бензилтіо)-5-феніл-1Н-1,2,4-триазол; в) 3-(децилтіо)-5-феніл-1Н-1,2,4-триазол.

В роботі [47] було продемонстровано, що сполука N-((1Н-бензо[d]1,2,3]триазол-1-іл)метил)-4-хлорбензоламін (рис.1.4) є ефективним інгібітором мікробної корозії вуглецевої сталі, спричиненої сульфатвідновлювальними бактеріями роду *Desulfovibrio*. Ця сполука при концентрації 500 ppm проявляє найвищу ефективність інгібування у 85%.

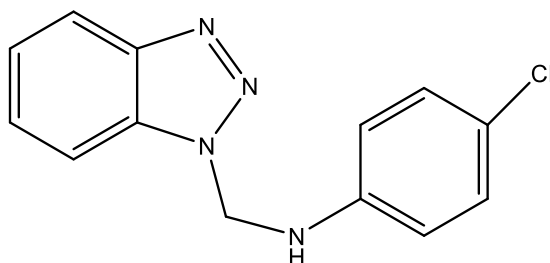


Рис. 1.4. Структурна формула N-((1H-бензо[d]1,2,3)триазол-1-іл)метил)-4-хлорбензоламіну.

Автори роботи [40] встановили, що похідні 4-аміно-5-гідразинейл-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіолу (рис.1.5) проявляють антибактеріальну дію проти *E. coli* та *B. Subtilis*. Також, сполуки значно знижують швидкість корозії сталі в кислому середовищі, що свідчить про перспективність їх застосування проти у захисті сталі від мікробної корозії.

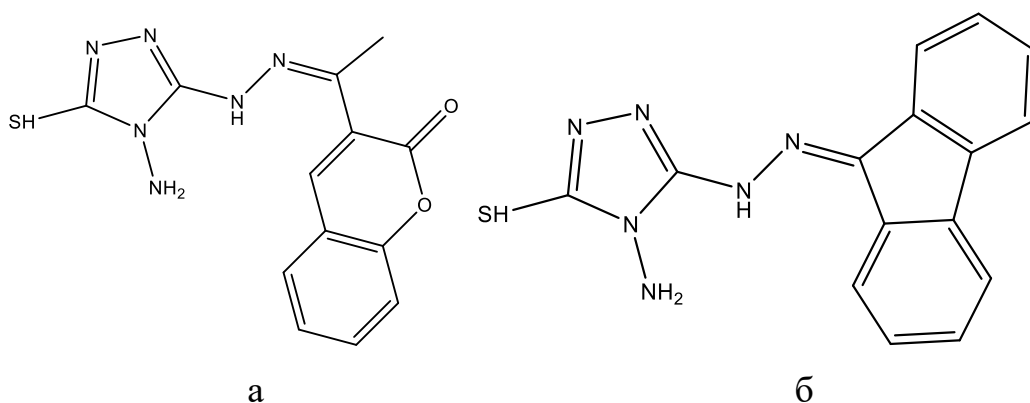


Рис. 1.5. Похідні 4-аміно-5-гідразинейл-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіол: а) (Z)-3-(1-(2-(4-аміно-5-меркапто-4Н-1,2,4-тріазол-3-іл)гідразино)етил)-2Н-хромен-2-он; б) 5-(2-(9Н-флуорен-9-іліден)гідразинейл)-4-аміно-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіол.

4. Органічні сполуки, що містять триазолоазепінієвий цикл.

Останнім часом з нітрогеновмісних органічних сполук почали широко досліджувати похідні триазолоазепіну та їх четвертинні солі. Завдяки своїй структурі, ці сполуки здатні легко абсорбуватися на поверхні металу, утворюючи міцну захисну плівку. Водночас похідні триазолоазепіну виявляють антимікробну активність проти корозійно-активних бактерій, що робить їх перспективними інгібіторами мікробної корозії металів [57].

В роботі [64] були продемонстровані похідні триазолоазепіну (рис. 1.6) та їх четвертинні солі (рис. 1.7) як інгібітори-біоциди мікробної корозії сталі,

спричиненої сульфатвідновлювальними бактеріями. Було встановлено, що четвертинні солі з триазолоазепіновим циклом виявляють більшу ефективність інгібування корозії ($E=49-72\%$) та сильніші антимікробні властивості, порівняно з похідними триазолоазепіну ($E=25-89\%$).

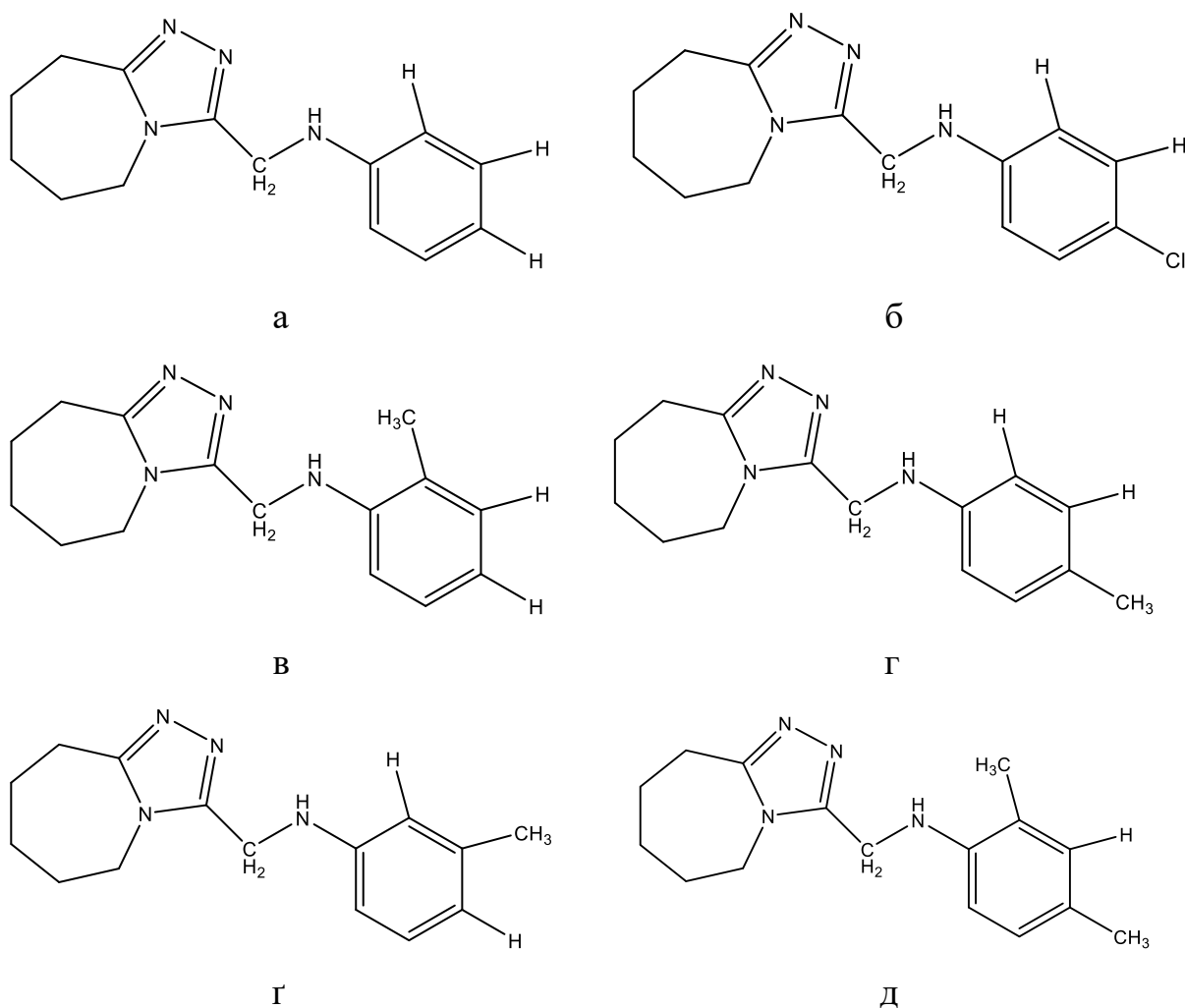


Рис. 1.6. Похідні триазолоазепіну: а) N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін; б) 4-хлор-N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін; в) 2-метил-N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін; г) 4-метил-N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін; r) 3-метил-N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін; д) 2,4-диметил-N-((6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-іл)метил)анілін.

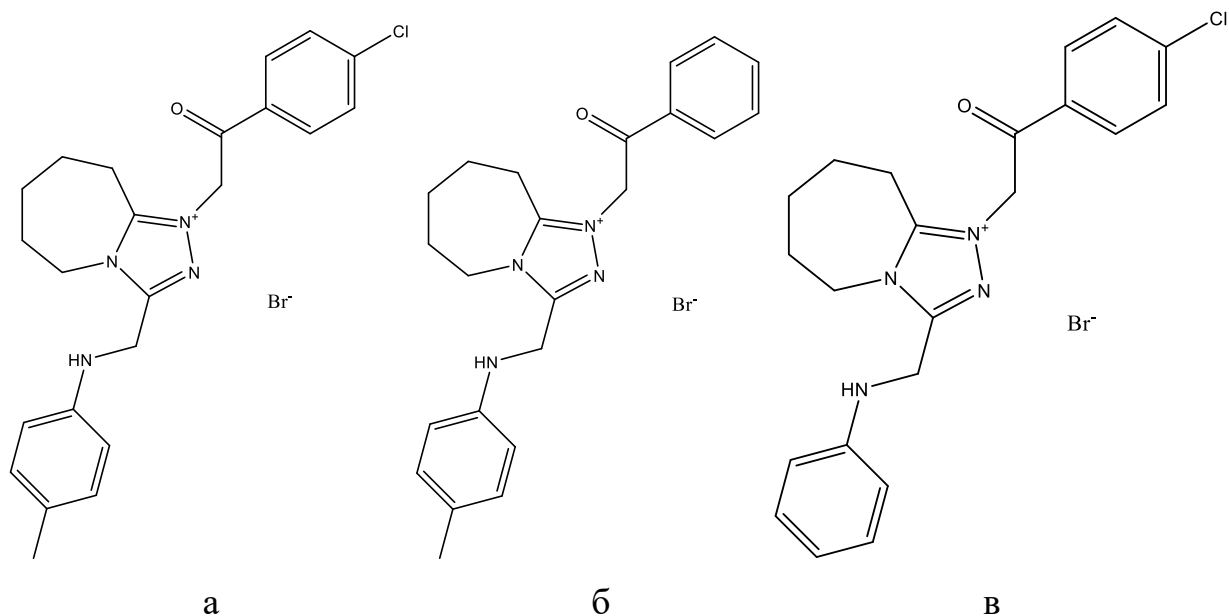


Рис. 1.7. Четвертинні солі з триазолоазепінієвим циклом: а) 1-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетил)-3-((п-толіламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; б) 1-(2-оксо-2-фенілетил)-3-((п-толіламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; в) 1-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетил)-3-((феніламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід.

Було встановлено, що триазолоазепіній бромід (рис.1.8) проявляє ефективність інгібування 93% та в 11,7 разів знижує швидкість мікробної корозії міді, спричинену сульфатвідновлювальними бактеріями у водно-сольовому середовищі. Також, сполука проявляє антимікробну дію проти сульфатвідновлювальних, залізоокислюючих, натратвідновлювальних та амоніфікуючих бактерій [52].

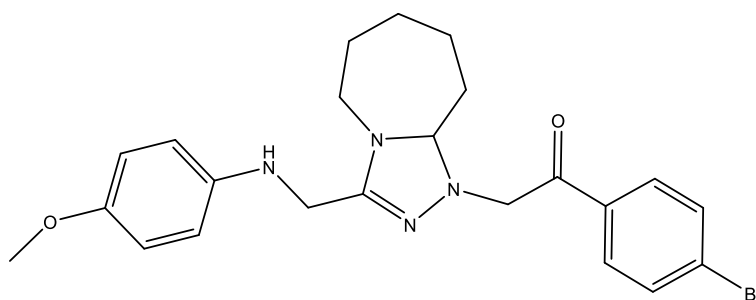


Рис. 1.8. Структурна формула 1-(4-бромфеніл)-2-(3-(((4-метоксифеніл)аміно)метил)-5,6,7,8,9,9а-гексагідро-1Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-іл)етан-1-ону.

Автори роботи [43] встановили, що триазолоазепінію броміди (рис.1.9), виявляють антимікробну активність проти сульфатвідновлювальних бактерій роду *Desulfovibrio* та демонструють ефективність інгібування корозії сталі від 50,5% до 94,4%.

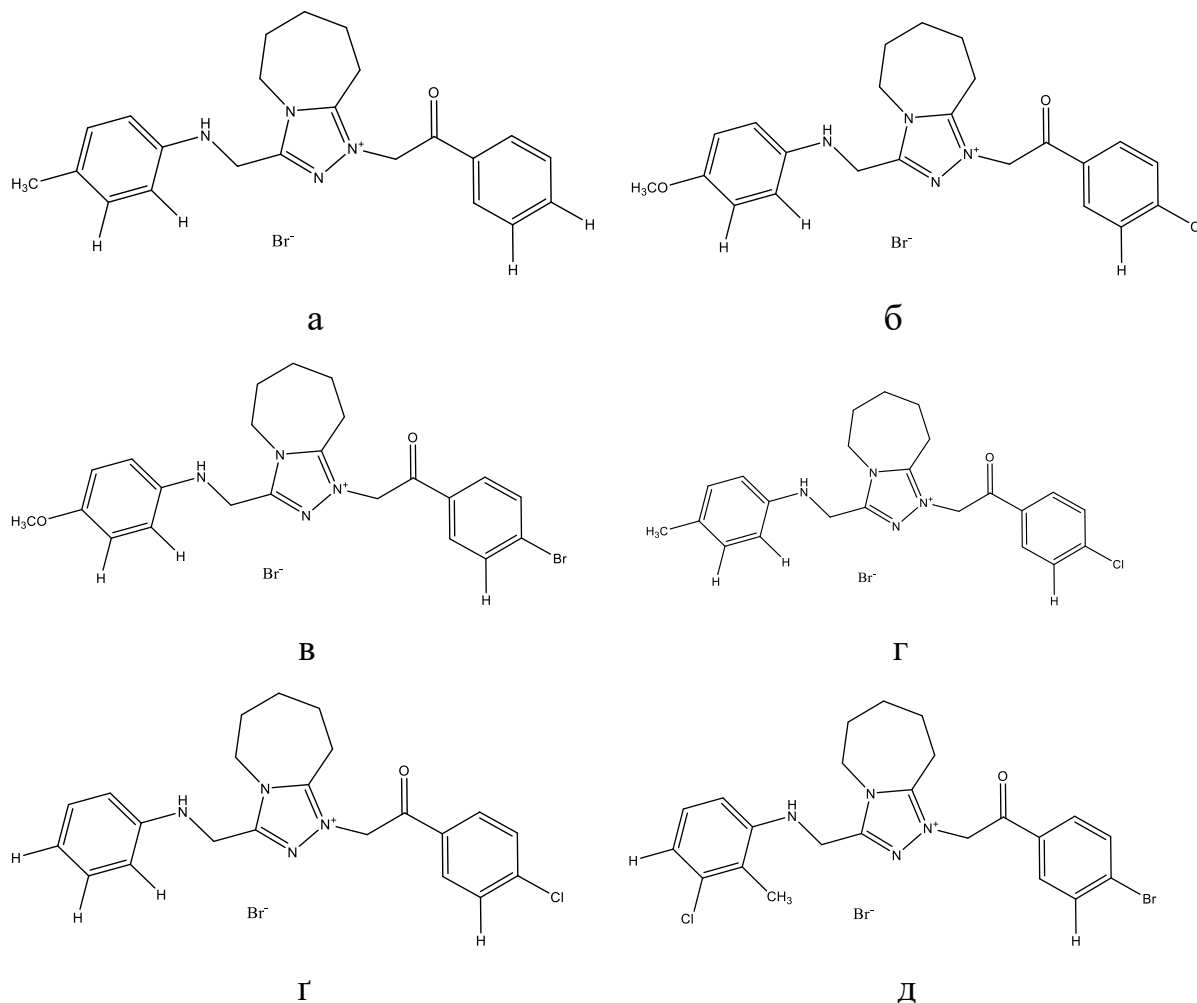


Рис.1.9. Структурні формули бромідів триазолоазепінію: а) 1-(2-оксо-2-фенілетил)-3-((п-толіламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; б) 1-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетил)-3-(((4-метоксифеніл)аміно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; в) 1-(2-(4-бромфеніл)-2-оксоетил)-3-(((4-метоксифеніл)аміно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; г) 1-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетил)-3-((п-толіламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; г) 1-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетил)-3-((феніламіно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід; д) 1-(2-(4-бромфеніл)-2-оксоетил)-3-(((3-хлор-2-метилфеніл)аміно)метил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]азепін-1-ій бромід.

Таким чином нітрогеновмісні гетероциклічні органічні сполуки, зокрема з триазолоазепінієвим циклом, є перспективними інгібіторами-біоцидами мікробної корозії сталі, спричиненої корозійно-активними бактеріями.

1.3. Наночастинки та їх застосування

Наночастинками називають частинки речовини діаметром від 1 до 100 нанометрів. Вони широко застосовуються в різних галузях, таких як медицина, сільське господарство, харчова промисловість, для очищення води, та як антимікробні засоби, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям [6].

1.3.1. Властивості та класифікація наночастинок

Наночастинки вважають унікальними через їх розмір, форму, електричний заряд, антимікробну активність, значну питому площу поверхні, здатність до абсорбції та акумуляції [73].

До фізико-хімічних властивостей наночастинок, які залежать від їх форми та розміру, відносять механічні (міцність, крихкість, твердість, пластичність); теплові (теплопровідність, термостійкість, температура плавлення); магнітні (деякі елементи, що не мають магнітних властивостей у звичайному вигляді, можуть їх набувати при перетворенні у наночастинки через нерівномірний розподіл електронів); оптичні (поглинання і розсіювання світла) та каталітичні [23].

Для визначення фізико-хімічних властивостей наночастинок, їх морфологічних та структурних особливостей використовуються різні методи аналізу, які наведені в таблиці 1.1 [24].

Таблиця 1.1

Методи аналізу властивостей та особливостей наночастинок

Властивості та особливості наночастинок	Методи аналізу
Морфологічні (розмір, форма, дисперсність)	Скануюча електронна мікроскопія Просвічуюча електронна мікроскопія Поляризована оптична мікроскопія
Структурні та хімічні (склад, кристалічність, фаза)	Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія ІЧ- спектроскопія з перетворенням Фур'є Рентгеноструктурний аналіз Раманівська спектроскопія
Оптичні (поглинання, відбивання, люмінесценція, фосфоресценція)	Ультрафіолетово-видима спектроскопія Фотолюмінесцентна спектроскопія Спектроскопічна еліпсометрія УФ-видима спектроскопія дифузного відбиття
Магнітні (намагніченість насичення, залишкова намагніченість)	Магнітно-силова мікроскопія Магнітометрія вібраційного зразка Магнітометрія з використанням надпровідного квантового інтерференційного пристрою
Теплові (температура плавлення, теплоємність)	Диференціальна скануюча калориметрія Диференціальний термічний аналіз Термогравіметричний аналіз

Класифікацію наночастинок можна здійснювати за різними ознаками.

В залежності від складу та хімічних властивостей, наночастинок поділяються на органічні, неорганічні та карбонові [38].

До органічних наночастинок відносяться: феритин, ліпосоми, міцели, дендримери та полімери (рис. 1.10) [38].

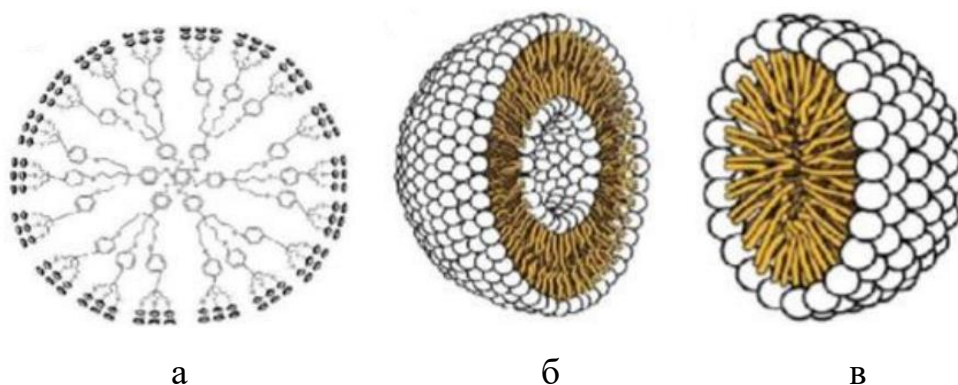


Рис.1.10. Органічні наночастинки: а) дендримери; б) ліпосоми; в) міцели [38].

До неорганічних наночастинок належать: метали (Al, Au, Fe, Pb, Ag, Co, Zn, Cu), оксиди металів (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZnO), кераміка (карбіди, карбонати), сплави (Ag-Au, Cu-Ta) та напівпровідники [38].

Карбонові наночастинки включають фулерени, графен, нанотрубки, нановолокна та сажу (рис. 1.11) [38].

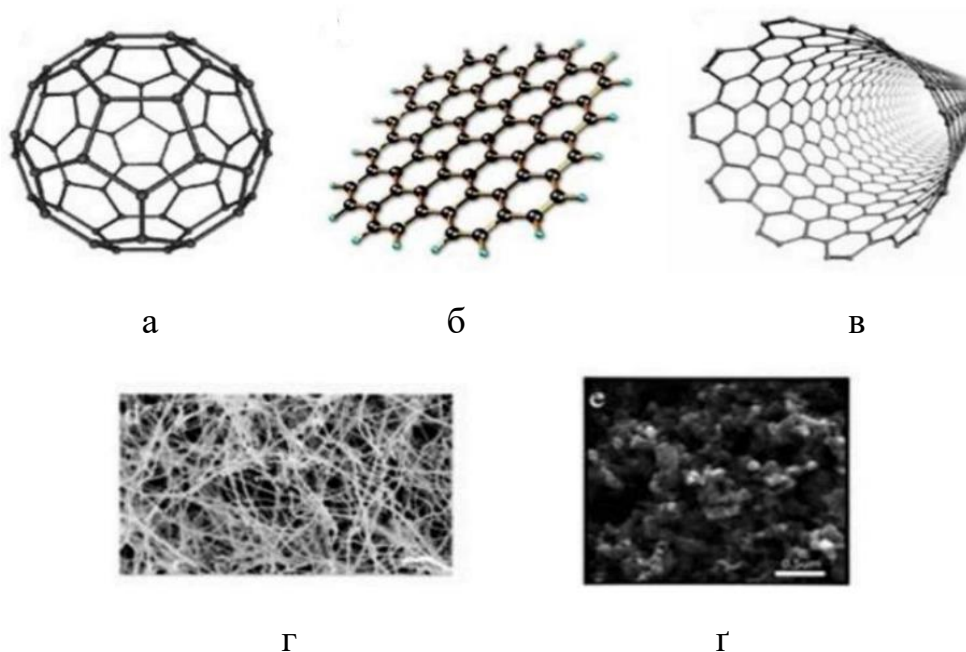


Рис. 1.11. Карбонові наночастинки: а) фулерен C_{60} , б) графен, в) нанотрубка, г) нановолокна, г) сажа [38].

За розмірністю наноструктурних елементів наночастинки поділяються на нульмірні (0D), одновірні (1D), двовірні (2D) та трьохмірні (3D). До нульмірних наноструктур відносять нанокластери, нанокристали, фулерени, квантові точки, до одновірних – нанотрубки та нановолокна, до двовірних – наноплівки та

нанопластины, а до трьохмірних відносять нанопорошки, нанопори, нанокапсули та наногранули [75].

1.3.2. Методи синтезу наночастинок

Для синтезу наночастинок використовують різні методи, які поділяються на дві основні категорії: методи «зверху-вниз» та «знизу-вверх». Методи «зверху-вниз» базуються на розділенні об'ємних матеріалів на менші матеріали, які потім перетворюють на наночастинок. Методи «знизу-вверх» передбачають створення наночастинок від атомів та кластерів (рис.1.12) [37].

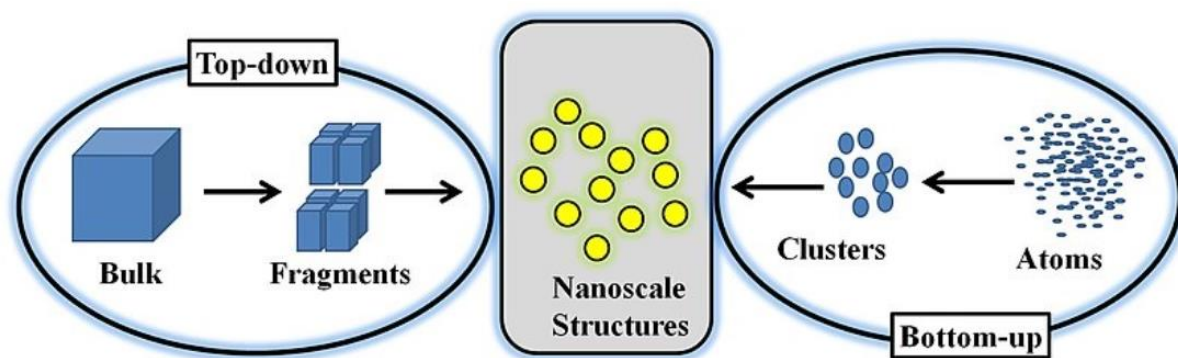


Рис.1.12. Схематичне зображення методів «зверху-вниз» та «знизу-вверх» [37].

До методів синтезу наночастинок «зверху-вниз» належать різні фізичні та хімічні методи, такі як [9]:

- метод механічного подрібнення, при якому використовується кульове млинове подрібнення великих матеріалів з утворенням наночастинок металів, сплавів або нанокompозитів;
- метод нанолітографії, який використовується для отримання наноматеріалів необхідної форми або структури на світлочутливому матеріалі з використанням сфокусованого променя світла або електронів;
- метод розпилення, при якому поверхню твердого матеріалу бомбардують високоенергетичними іонами інертного газу. Під дією такого потоку частинок атоми або дрібні групи атомів вибиваються з поверхні й переносяться на підкладку, де утворюють тонкий шар наноматеріалу. Процес зазвичай проводять у вакуумній камері, куди подають газ;

- метод дугового розряду, який ґрунтується на створенні електричної дуги між двома електродами у камері з контрольованим газовим середовищем. Внаслідок високої температури анод частково випаровується, утворюючи плазму, в якій атоми та кластери конденсуються і формують наночастинки. Параметри дуги та газового середовища визначають морфологію, розмір і властивості отриманих наноматеріалів;

- метод лазерної абляції, при якому високоінтенсивний лазерний промінь спрямовується на тверду мішень. Під дією імпульсів великої енергії поверхневий шар матеріалу миттєво нагрівається та переходить у парову або плазмову фазу; утворені атоми та кластери, охолоджуючись, конденсуються у вигляді наночастинок;

- метод термічного розкладання, який полягає у розкладанні металевої сполуки під дією високої температури, що призводить до утворення наночастинок.

Серед методів синтезу наночастинок «знизу-вверх» виділяють хімічні та біологічні методи [1, 10, 30].

До хімічних методів синтезу наночастинок «знизу-вверх» належать [30]:

- золь-гель метод, який використовується для синтезу наночастинок та їх композитів на основі оксидів металів;

- метод хімічного осадження з газової фази, при якому газоподібні реагенти подаються до нагрітої підкладки, де вони вступають у хімічну реакцію. В результаті реакції на підкладці з газової фази осаджується необхідний твердий матеріал у вигляді наночастинок. Використовується для отримання карбонових наноматеріалів;

- сольвотермальний і гідротермальний методи, які базуються на синтезі наноматеріалів за допомогою гетерогенної реакції, що здійснюється у водному (гідротермальний) або у неводному (сольвотермальний) середовищі при високому тиску та температурі. Застосовується для отримання наноматеріалів різної геометрії (нанодроти, нанострижні, нанолисти та наносфери);

- м'які та жорсткі шаблонні методи, які використовуються для отримання наностержнів, наносфер, нанодроти, наночастинок оксидів металів з використанням м'яких (полімери, органічні молекули, поверхнево-активні речовини) або твердих (карбоніві або кремнеземні матеріали, колоїдні кристали) шаблонів;

- метод зворотної міцели, який полягає у створенні в емульсії «вода в олії» зворотних міцел, ядро яких виконує роль нанореактора для синтезу наночастинок. Завдяки цьому методу можна отримувати дуже однорідні наночастинок із точно заданими розмірами;

- метод піролізу, при якому відбувається термічне розкладання речовин при високих температурах в безкисневих умовах, що призводить до утворення наноматеріалів. Застосовується для синтезу наночастинок металів та їх оксидів.

Біологічні методи синтезу наночастинок, які ще називають методами «зеленого» синтезу є екологічно чистими методами синтезу нетоксичних наночастинок металів та оксидів металів з використанням грибів, бактерій, вірусів, дріжджів, біомолекул, рослин тощо [1].

Біологічні методи синтезу наночастинок можна розділити на такі категорії:

1) Синтез з використанням мікроорганізмів, таких як бактерії, гриби, водорості та віруси. Він базується на здатності мікроорганізмів відновлювати іони металів з розчинів солей до елементарного стану під дією ферментів або метаболітів, що призводить до формування наночастинок. Наприклад, наночастинок срібла можна синтезувати шляхом відновлення іонів Ag^+ до Ag^0 з використанням бактерій виду *Bacillus licheniformis* або грибів роду *Aspergillus*, який включає такі види, як *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* та *Aspergillus terreus* [1].

2) Синтез з використанням рослин, який базується на здатності біоактивних сполук, таких як феноли, флавоноїди, терпени та алкалоїди, що містяться в рослинних екстрактах, відновлювати іони металів з розчинів солей до елементарного стану. Цей процес супроводжується зміною кольору розчину,

що свідчить про утворення наночастинок. Наприклад, використовуючи екстракти листя та плодів *Citrullus colocynthis* або екстракт соку *Punica granatum* можна синтезувати наночастинок ZnO [10].

3) Синтез з використанням біомолекул, таких як білки, ферменти та полісахариди, який базується на здатності біомолекул відновлювати іони металів, утворюючи стабільні наночастинок. Наприклад, за допомогою ферменту кератинази можна синтезувати наночастинок золота, які проявляють антимікробні властивості [10].

1.3.3. Застосування наночастинок для захисту від корозії металів

Одним із перспективних напрямків антикорозійного захисту є використання наночастинок як інгібіторів корозії у агресивних середовищах. Завдяки маленьким розмірам та унікальним фізико-хімічним властивостям, наночастинок здатні адсорбуватися на металевій поверхні та створювати захисний бар'єр, який буде запобігати проникненню корозійних речовин на металеву поверхню. Також, наночастинок взаємодіючи з поверхнею металу, сприяють утворенню захисних оксидних шарів на металевих поверхнях, які пригнічують корозію. Важливим аспектом є можливість модифікації поверхні наночастинок за допомогою інгібіторів корозії, полімерів або функціональних груп, що буде посилювати їх інгібіторні властивості [11]. Крім того, наночастинок, особливо металів та їх оксидів, мають високу антимікробну активність та широкий спектр дії, що робить їх перспективними інгібіторами мікробної корозії, спричиненої сульфатвідновлювальними бактеріями [33].

В роботі [5] автори з'ясували, що наночастинок CoO та Co₃O₄, отримані з використанням екстракту яєчного білка, є ефективними інгібіторами корозії вуглецевої сталі в кислому середовищі (1 М HCl). Результати дослідження показали, що найвищу ефективність інгібування 93% наночастинок оксидів кобальту демонструють при концентрації 80 ppm і температурі 25°C.

Автори [3, 53] досліджували здатність до інгібування наночастинок срібла, синтезованих «зеленим» методом. Наночастинка срібла, синтезована з використанням екстракту листя тютюну та нітрату срібла, продемонструвала максимальну ефективність інгібування корозії вуглецевої сталі 98% в розчині хлоридної кислоти при концентрації 200 ppm [3]. Синтезована з використанням екстракту листя *Anacardium occidentale* та нітрату срібла, в модельованому розчині морської води, наночастинка срібла демонструє ефективність інгібування корозії м'якої сталі 90% при концентрації 0,3 г/л [53].

В роботі [18] порівнювали ефективність захисту від корозії наночастинок оксидів металів та було встановлено, що наночастинки оксиду цинку демонструють найвищу ефективність в захисті від корозії металів, при цьому в ряду $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ефективність інгібування корозії зменшується. В дослідженні [46] була продемонстрована здатність наночастинок ZnO , синтезованої золь-гель методом з використанням порошкового екстракту кави та гексагідрату нітрату цинку, ефективно інгібувати корозію вуглецевої сталі у кислому середовищі. Результати показали, що найвища ефективність інгібування 91% досягається при концентрації 120 ppm.

Було описано комбінацію наночастинок ZnO з органічною сполукою 3-((3-ацетилфеніл)іміно)індолін-2-он як ефективного інгібітора корозії м'якої сталі в кислому середовищі. Ефективність інгібування 3-((3-ацетилфеніл)іміно)індолін-2-ону становила 83%, а при додаванні наночастинок ZnO до корозійного розчину, ефективність інгібування підвищилась до 92% [4].

Автори роботи [19] з'ясували, що біметалеві наночастинки Ag/Cu , синтезовані з використанням екстракту бананової шкірки, здатні ефективно інгібувати мікробну корозію вуглецевої сталі, спричинену сульфатвідновлювальними бактеріями. Результати показали, що додавання наночастинок зменшувало корозію сталі на 77% та ефективно пригнічувало ріст сульфатвідновлювальних бактерій, руйнуванням їх клітинної структури та

впливом на метаболічну активність. Крім того, біметалеві наночастинки перешкоджали утворенню біоплівки на поверхні сталі.

Було встановлено, що наночастинки цинку оксиду здатні інгібувати мікробну корозію металів. Вони ефективно пригнічують ріст корозійно-активних бактерій, зокрема сульфатвідновлювальних бактерій, перешкоджають утворенню біоплівок на поверхні металів та здатні знижувати швидкість корозійного процесу [16, 31, 35].

В роботах [13, 36] автори дослідили здатність нанокompatитних комплексів, що містять в складі наночастинки ZnO, інгібувати мікробну корозію. Нанокompatитний матеріал на основі наночастинки оксиду цинку та хітозану продемонстрував високу антимікробну активність проти сульфатвідновлювальних бактерій, ефективно запобігаючи корозії вуглецевої сталі шляхом пригнічення росту бактерій та утворення захисної плівки на її поверхні [13]. Було встановлено, що нанокompatитний комплекс наночастинок цинку оксиду та гетероциклічної сполуки 1-[2-(4-бромфеніл)-2-оксоетил]-3-(3-хлор-2-метил-анілінметил)-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазол[4,5-а]-азепінію броміду є ефективним інгібітором мікробної корозії. Результати дослідження показали, що нанокompatит повністю пригнічує ріст сульфатвідновлювальних бактерій у планктоні та значно зменшує кількість денітрифікуючих і залізовідновлюючих бактерій, а також знижує щільність біоплівки на поверхні металу [36].

Таким чином, на сьогодні перспективним напрямком є створення комплексів органічних сполук, зокрема інгібіторів корозії, з наночастинками.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти досліджень

Корозійні дослідження проводили на середньовуглецевій конструкційній сталі Ст45 (корозійно-електрохімічні) та маловуглецевій напівспокійній конструкційній сталі Ст3пс (гравіметричні), склад яких наведено в таблиці 2.1 [67, 69].

Таблиця 2.1

Хімічний склад у % сталі Ст45 та Ст3пс

Марка сталі	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
Ст45	97,415	0,5	0,37	0,8	0,03	0,035	0,25	0,3	0,3
Ст3пс	98	0,22	0,15	0,65	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3

Завдяки своїм фізико-механічним властивостям, що наведені в таблиці 2.2, сталі цих марок широко застосовуються в різних галузях, таких як машинобудування, будівництво, у виготовленні труб та інші [68, 70].

Таблиця 2.2

Фізико-механічні властивості сталі Ст45 та Ст3пс

Марка сталі	Тимчасовий опір, Н/мм ²	Межа плинності, Н/мм ²	Межа міцності, МПа	Межа текучості, МПа	Твердість за Брінеллем, НВ
Ст45	600	355	600-750	355	207-255
Ст3пс	370-480	205-245	370-480	205-245	120-140

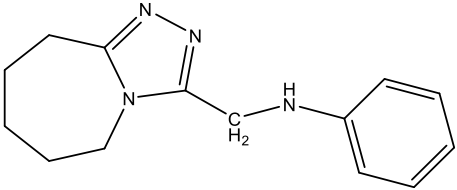
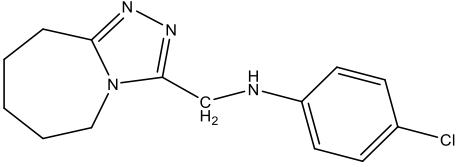
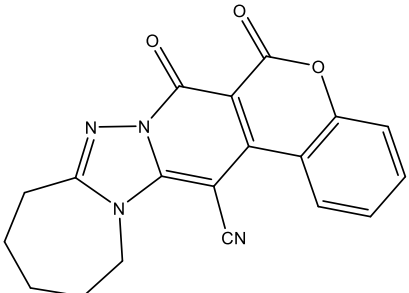
Зі сталі Ст45 виготовляють гайки для фланцевих з'єднань трубопроводів та деталі, що працюють під значним навантаженням, зокрема в будівельних конструкціях та обладнанні для нафтовидобутку. Сталь Ст3пс застосовують для

виготовлення будівельних металоконструкцій, зварних та незварних елементів, труб і деталей обладнання, що працюють під невеликими та середніми навантаженнями [62].

Як інгібітори та біоциди мікробної корозії сталі, індукованої штамом сульфатвідновлювальних бактерій *Desulfomicrobium* sp. ТС 4., досліджували похідні триазолоазепіну, а саме N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил) аміни 4-H та 4-Cl заміщені в бензеновому кільці (ТА I, ТА II відповідно); поліконденсована сполука, що містить конденсований триазолоазепінієвий цикл (ТА III). Формули та назви сполук наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Похідні триазолоазепіну

Умовне позначення	Формула	Назва
ТА I		N-феніл-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил)амін
ТА II		N-(4-хлорофеніл)-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил)амін
ТА III		6,7-диоксо-11,12,13,14-тетрагідро-6H,7H,10H-хромено[4'',3'':4',5']піридо[1',2':1,5][1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-16-карбонітрил

Сполуки надані для дослідження співробітником ТОВ НВП «Укроргсинтез» О.П. Макеем. Склад та будова сполук підтверджені методами

ЯМР ^1H -спектроскопії (Bruker-600) та хроматомас-спектрометричним аналізом (LC/MS, прилад серії Agilent 1200 (США)).

Наночастинки ZnO синтезовані методом електроімпульсної абляції [66] та надані для дослідження співробітниками Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України. Препарат ZnO містить окремі НЧ трикутної, овальної й неправильної форми, та їх агрегати, що визначено методом трансмісійної електронної мікроскопії. НЧ трикутної форми мають довжину сторони близько 30–50 нм, розміри НЧ овальної та неправильної форми становили 30–60 нм. Для утворення рівномірної колоїдної системи наночастинки ресуспендували у бідистильованій воді з використанням ультразвуку. При проведенні дослідження використовували свіжовиготовлену суспензію.

Штам *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 виділено із продуктів корозії обростань латунних трубок водогону теплових мереж та ідентифіковано співробітниками відділу загальної та ґрунтової мікробіології Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України та люб'язно надано для досліджень як тест організм для моделювання процесів мікробної корозії в лабораторних умовах. В експериментах застосовували 3-5 добові культури сульфатвідновлювальних бактерій з титром $10^7 - 10^8$ кл/мл, що є корозійно-активними.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Біоцидні властивостей похідних триазолоазепіну, наночастинок ZnO та їх комбінацій щодо сульфатвідновлювальних бактерій

Біоцидні властивості досліджуваних препаратів визначали методом дифузії в агар з використанням лунок в агарі [60]. До лунок вносили розчини препаратів відповідного складу: спиртові розчини досліджуваних похідних триазолоазепіну (ТА I – ТА III) концентрацією 0,1%, 0,2 %, 2,0 %; препарат наночастинок ZnO (4000 мг/л), нанокомпозитні комбінації: ТА I +НЧ, ТА II +

НЧ, ТА ІІІ + НЧ у співвідношенні 1:1 відповідної концентрації речовини та наночастинок (0,1% ТА: 0,1% НЧ; 0,2% ТА: 0,2% НЧ; 2%:ТА:0,4% НЧ).

Для росту сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 створювали анаеробні умови методом покривних скляних пластинок (метод Штурм в модифікації Дуди) [60]. Чашки Петрі поміщали в термостат за температури $28 \pm 2^\circ\text{C}$. За діаметром (мм) зони пригнічення росту бактерій визначали їхню чутливість до досліджуваних препаратів.

2.2.2. Корозійні дослідження. Гравіметричний метод

Гравіметричні дослідження проводили в герметичних ємностях зі зразками сталі Ст3пс (пластинки з площею поверхні 19 cm^2) в стерильному поживному середовищі Постгейта «В», інокульованому сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 без препаратів (контроль) та із додаванням похідних триазолоазепіну (ТА І – ТА ІІІ концентрація 1 г/л), препарат наночастинок ZnO (4000 мг/л , 5 мл), так їх комбінації (5 мл наночастинок ZnO (4000 мг/л) та речовини $0,5\text{ г/л}$). Препарати вносили в поживне середовище Постгейта «В», інокульоване сульфатвідновлювальними бактеріями. Концентрація інокуляту становила 10% об'єму середовища, кількість клітин у інокуляті – 10^6 кл/мл . Флакони герметично закривали гумовими пробками і культивували за температури $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Час експозиції становив 240 годин.

Поживне середовище Постгейта «В» є оптимальним для росту сульфатвідновлювальних бактерій [60]. Середовище є водно-сольовим розчином наступного складу (г/л): калій дигідрофосфат (KH_2PO_4) – $0,5$; амоній хлорид (NH_4Cl) – $1,0$; кальцій сульфат дигідрат ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) – $1,0$; магній сульфат гептагідрат ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) – $2,0$; кальцій лактат ($2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \times \text{Ca}$) – $3,5$. Додатки, що стерилізували окремо, вносили безпосередньо перед використанням: 10% розчин гідрокарбонату натрію (NaHCO_3) – 10 мл/л ; 5% розчин дріжджового екстракту – 10 мл/л ; 1% Na_2S у 1% розчині NaHCO_3 – 1 мл/л ; 5% розчин

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ в 1% HCl – 10 мл/л; мікроелементи – 1 мл. Після внесення усіх додатків рН середовища доводили до значення 7,2-7,5.

Обробка металевих зразків здійснювалась за стандартною методикою. Перед проведенням досліджень зразки сталі Ст3пс знежирювали ацетоном, промивали у дистильованій воді та висушували фільтрувальним папером. Перед внесенням в корозійне середовище зразки активували у розчині 6N H_2SO_4 (експозиція 20 с) для зняття оксидних плівок з поверхні металу і активізації електрохімічних процесів, зважували на аналітичних вагах [61]. Після експозиції зразки сталі на 10 – 40 хв. занурювали в розчин для зняття продуктів корозії такого складу (г): концентрована сульфатна кислота (H_2SO_4) – 84; амоній цитрат ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$) – 100; тіосечовина ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) – 10; вода дистильована – 880. Потім промивали дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером та зважували на аналітичних вагах.

В якості інгібіторів мікробної корозії сталі досліджували похідні триазолоазепіну (концентрація 1 г/л), препарат наночастинок ZnO (4000 мг/л, 5 мл, так і їх комбінації (5 мл наночастинок ZnO (4000 мг/л) та речовини 0,5 г/л). Нанокмпозитний комплекс ZnO в комбінації з похідними триазолоазепіну готували змішуванням препарату наночастинок та речовин безпосередньо перед дослідженням.

Показники корозії розраховували згідно [54]:

– швидкість корозії металу:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{\tau \cdot S} \quad (2.1),$$

де K_m – швидкість корозії, г/(м² год); m_0 та m – маса зразка до та після досліду, г відповідно; τ – час експерименту, год; S – площа поверхні зразка, м²;

– коефіцієнт гальмування корозійного процесу:

$$\gamma_m = \frac{K_m}{K'_m} \quad (2.2),$$

де γ_m – коефіцієнт гальмування корозійного процесу; K_m та K'_m – швидкість корозії без інгібітору та з інгібітором, г/(м²·год);

– захисний ефект (Z_m):

$$Z_m = \left(1 - \frac{1}{\gamma_m}\right) \times 100\% \quad (2.3).$$

Концентрацію біогенного сірководню (продукт метаболізму СВБ) визначали методом йодометричного зворотного титрування [77]. Враховуючи чутливість методу для титрування використовували мікробюретку. До 5 мл 0,1N розчину йоду додавали 1 мл хлоридної кислоти (1:1) та 10 мл досліджуваної культуральної рідини і титрували 0,09N розчином натрій тіосульфату до появи світло-жовтого забарвлення, потім додавали 2 мл 1,0 % розчину крохмалю. Титрували до повного зникнення синього забарвлення. Концентрацію сірководню в пробі обчислювали за формулою:

$$C_{H_2S} = \frac{(N_{I_2} \cdot V_{I_2} - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}) \cdot M_{EH_2S} \cdot 1000}{V_{проби}} \quad (2.4),$$

де N_{I_2} і $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальність розчинів йоду та натрій тіосульфату, моль/л; V_{I_2} і $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єми розчинів йоду та натрій тіосульфату, мл; M_E – молярна маса еквівалентна сірководню, г/моль; $V_{проби}$ – об'єм проби, взятої для титрування, л.

Відносний ступінь впливу солей на сульфатредукцію розраховували за формулою:

$$S = \frac{(C_{досл.} - C_{контр.}) \times 100}{C_{контр.}} \quad (2.5),$$

де S – відносний ступінь впливу речовини на сульфатредукцію; $C_{досл.}$ та $C_{контр.}$ – середня концентрація сірководню в досліджуваній пробі з речовиною та в контролі (без речовини), мг/мл.

Визначення чисельності бактерій. Чисельність бактерій у планктоні та біоплівці визначали методом граничних десятикратних розведень при висіві відповідної проби на рідке середовище Постгейта «В». Кількість клітин розраховано за допомогою таблиць Мак-Креді [60].

Клітини сульфатвідновлювальних бактерій біоплівки, яка сформувалася на металевій поверхні за час дослідження, знімали у фіксований об'єм (20 мл) 0,1N фосфатного буфера (рН=7) за допомогою ультразвуку двічі (25 кГц, 30 с)

через 60 с на приладі УЗМ-003/н. Отриманий змив використовували для приготування розведень та визначення кількості адгезованих клітин бактерій [60]. В середовищі, після проведення корозійних досліджень, визначали чисельність планктонних клітин бактерій. Розвиток клітин сульфатвідновлювальних бактерій досліджували висівом відповідної суспензії на поживне середовище Постгейта «В».

2.2.3. Корозійні дослідження. Електрохімічний метод

Протикорозійні властивості похідних триазолоазепіну (концентрація 1 г/л), препарату наночастинок ZnO (4000 мг/л, 5 мл), так і їх комбінації (5 мл наночастинок ZnO (4000 мг/л) та речовини 0,5 г/л). досліджували електрохімічним методом [76].

В скляні колби (об'ємом 120 мл) вносили рідке середовище Постгейта «В», інокульоване сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium sp.* ТС 4 (5-добова, концентрація інокуляту – 10 % від об'єму середовища, кількість клітин в інокуляті 10^6 кл/мл) та вносили препарати зазначеного складу. Колби герметично закривали та витримували в термостаті при температурі $28 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 240 годин. Після закінчення часу експерименту досліджували електрохімічну поведінку сталі зазначених середовищ.

Поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостату -гальваностату PGstat 500 в трьохелектродній комірці з розділеним катодним і анодним простором. Робочий електрод зі сталі 45 циліндричної форми з площею $0,65 \text{ cm}^2$, впресований у фторопласт; як допоміжний електрод використовували платиновий. Електродом порівняння слугував хлорид срібний (потенціал 0,22 В), його було підведено до досліджуваного електроду електролітичним містком та капіляром Лугіна. Температура при проведенні вимірювання становила 22°C .

Поляризаційні криві знімали від потенціалу вільної корозії до 800 мВ (катодна) та від потенціалу вільної корозії до 200 мВ (анодна). Швидкість

подачі потенціалу становила 10 мВ/с. Для реєстрації струму використовували комп'ютер та програмне забезпечення потенціостату-гальваностату. Для подання отриманих результатів дослідження використовували графік залежності потенціалу (E , В) від логарифму густини струму ($\lg i$, (i , А/м²)). Значення потенціалу (E_{st}) наведено відносно відносно хлорсрібного електрода; γ_a визначено при $E_a = -0,30$ В.

На основі отриманих поляризаційних кривих визначали значення струму вільної корозії (i_{st}), потенціал вільної корозії (E_{st}), коефіцієнт гальмування електрохімічної корозії (γ), та значення їх анодного (i_a , E_a , γ_a) та катодного (i_k , E_k , γ_k) парціальних процесів. За отриманими даними розраховували відповідні показники захисного ефекту (Z_{st} , Z_a , Z_k).

2.2.4. Комп'ютерне моделювання та розрахунки

Розподіл електростатичного потенціалу, величину зарядів на атомах, значення енергій вищої зайнятої (EHOMO) та нижньої вакантної (ELUMO) молекулярних орбіталей розраховували за допомогою програми Hyperchem 8.0.8 (Hypercube Inc.). Перед проведенням розрахунків проводилась оптимізація геометрії молекули за методом силового поля молекулярної механіки MM+, що є найбільш загальним для всіх органічних молекул.

Для безпосереднього проведення розрахунків обрано напівемпіричний метод PM3, що використовується для органічних молекул, які містять елементи головних підгруп 1 і 2 груп періодичної системи. Цей метод дозволяє отримувати більш коректні результати розрахунку параметрів для оксигеновмісних і нітрогеновмісних сполук. В якості алгоритму оптимізації молекулярної структури використовували двохкроковий градієнтний метод сполучених градієнтів Флетчера-Рівса першого порядку (Fletcher-Reeves) [74].

2.2.5. Статистична обробка експериментальних даних

При обробці одержаних даних використовували методи математичної статистики [71]. Чисельність мікроорганізмів на рідких поживних середовищах визначали за допомогою таблиць Мак-Креді [60]. Статистичне опрацювання результатів експерименту проводили для рівня значущості 0,05 з врахуванням нормального t -розподілення; повторність трикратна. Відносна похибка не більше 10%. Результати представлені як середнє $\pm$ похибка середнього ($\bar{x} \pm m_{\bar{x}}$).

РОЗДІЛ 3

БІОЦИДНІ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ТРИАЗОЛОАЗЕПІНУ В КОМБІНАЦІЇ З НАНОЧАСТИНКАМИ ZnO

Біоцидна дія щодо корозійно небезпечних мікроорганізмів, зокрема сульфатвідновлювальних бактерій, є важливою складовою властивостей інгібіторів мікробної корозії сталі, оскільки встановлена визначальна роль мікробіологічного фактору в протіканні процесів руйнування металів за участі мікроорганізмів [63].

Антибактеріальна дія наночастинок ZnO по відношенню до сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfovibriosp.* М-4.1 показана нами раніше [58, 59]. Вплив наночастинок ZnO та їх комбінацій з нітрогеновмісними гетероциклічними сполуками (похідними триазолоазепіну) на функціонування сульфатвідновлювальних бактерій інших штамів вивчено недостатньо.

3.1. Біоцидні властивості наночастинок ZnO в комбінації з похідними триазолоазепіну

Результати дослідження біоцидних властивостей наночастинок ZnO в комбінації з похідними триазолоазепіну щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 наведені в таблиці 3.1. та на рис.3.1.

Досліджені похідні триазолоазепіну ТА I, ТА II та ТА III не проявляють антимікробних властивостей щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4: затримки росту бактерій не спостерігається. (рис.3.1). Також бактерії резистентні до дії наночастинок ZnO (4000 мг/л).

З метою посилення біоцидної дії були одержані комплекси складу НЧ+ТА. Хоча похідні триазолоазепіну не виявляють антимікробних властивостей (рис 3.1), всі композиції відрізняються високою протимікробною дією (рис. 3.1). Також у всіх варіантах досліду спостерігається посилення біоцидної дії зі

збільшенням концентрації складових компонентів композицій (табл. 3.1, рис. 3.1).

Таблиця 3.1

Біоцидні властивості комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4

Умовне позначення	Діаметр зон пригнічення росту бактерій(мм)		
	0,05мл 0,1% ТА : 0,05 мл 0,1% НЧ	0,05мл 0,2% ТА : 0,05 мл 0,2% НЧ	0,05мл 2% ТА: 0,05 мл 0,4% НЧ
ТА I +НЧ	31,0±0,2	32,2±0,6	35,0±0,5
ТА II + НЧ	29,2 ±0,8	31,0±0,7	32,4±0,3
ТА III + НЧ	28,3±0,6	30,1±0,2	33,6±0,8

Так, діаметр затримки росту бактерій за дії нанокондитного комплексу «НЧ – ТАІ» за концентрації компонентів 0,1%, 0,2% та 0,4%:2,0% становить 31,0 мм, 32,2 мм та 35,0 мм відповідно. Наночастинки ZnO в поєднанні з ТА II в аналогічному співвідношенні пригнічує функціонування бактерій: діаметр затримки росту мікроорганізмів становить 29,0 мм, 31,0 мм та 32,4 мм відповідно. Діаметр зон пригнічення росту сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 за дії наночастинки ZnO в комбінації з ТА III становить: 28,3 мм (0,1%ТА : 0,1% НЧ), 30,1 мм (0,2%ТА : 0,2% НЧ) та 33,6 мм (2% ТА : 0,4% НЧ).

Будова молекул похідних триазолоазепіну (ТА-1 і ТА-II містять конденсований триазолоазепіновий і неконденсований бензольний цикли, а ТА-III являє собою конденсовану систему з п'яти циклів) суттєво не впливає на протимікробні властивості композицій, хоча для всіх концентрацій можна виділити композицію ТА I +НЧ, як найбільш ефективну.

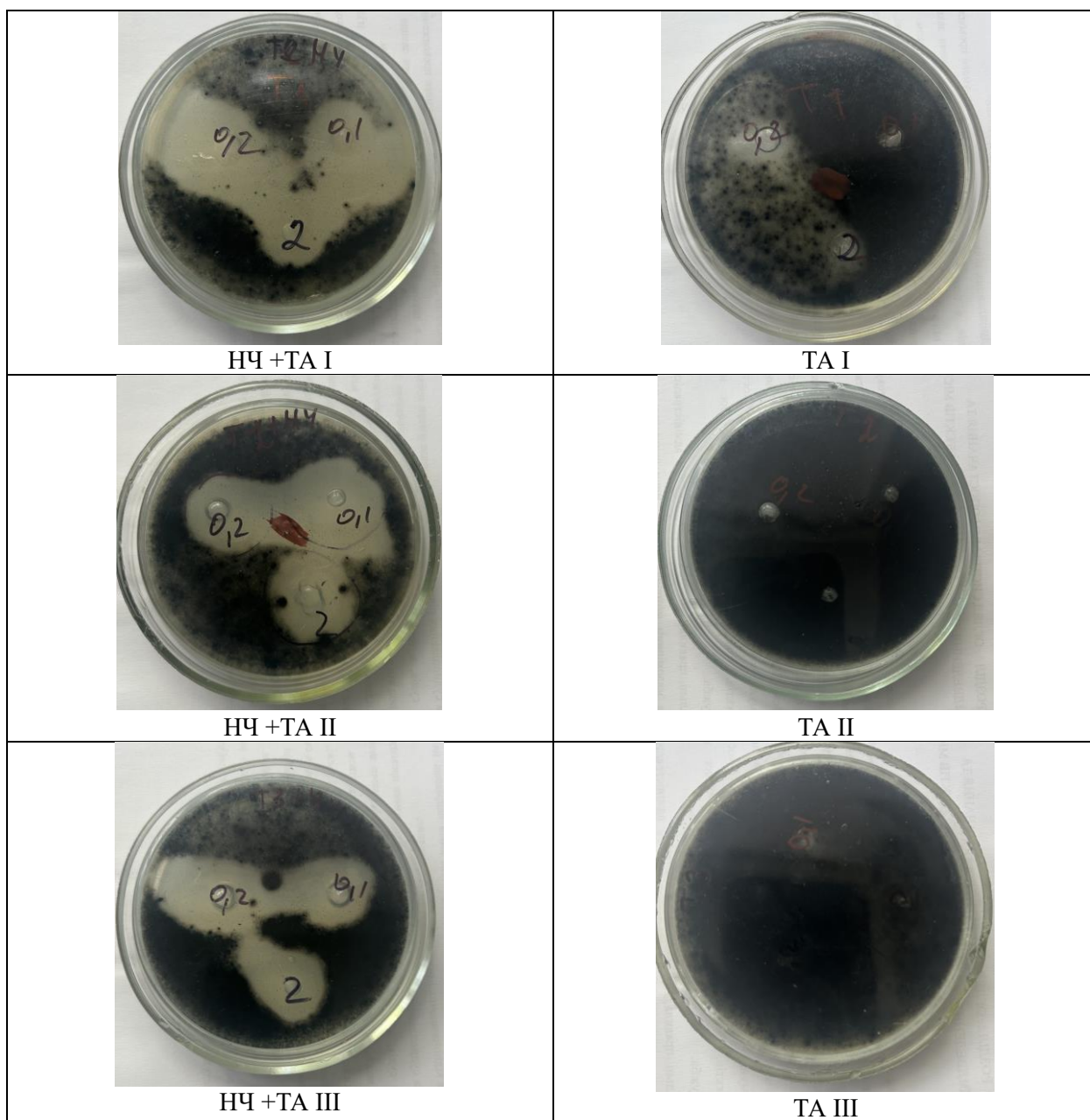


Рис. 3.1. Дослідження біоцидної дії щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium sp.* ТС 4 похідних ТА та композицій НЧ+ТА

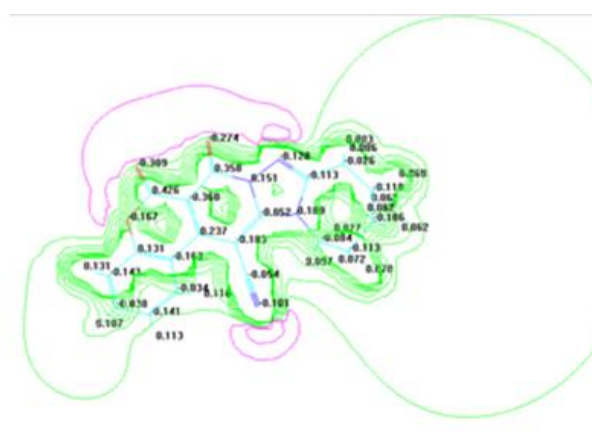
Отриманий ефект можна пояснити синергетичним впливом компонентів і утворенням комплексу, в якому комплексоутворювачем будуть наночастинки, а молекули ТА – лігандами. Враховуючи значення енергій молекулярних орбіталей (табл. 3.2) та енергетичної щільності, молекули ТА мають високу реакційну здатність. За рахунок наявності фрагментів з підвищеною

електронною густиною (рис. 3.2) можуть утворювати комплекси з наночастинками ZnO.

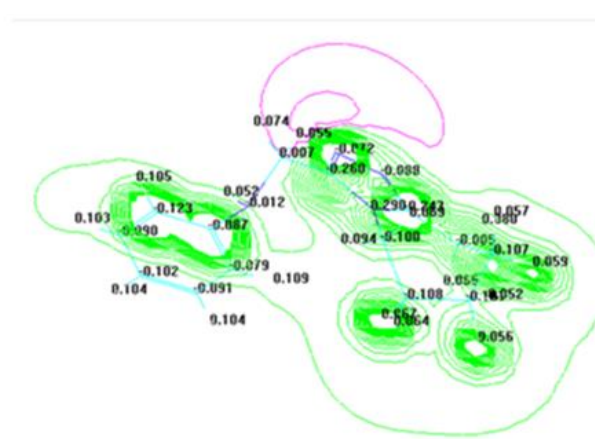
Таблиця 3.2

Енергії молекулярних орбіталей молекул ТА

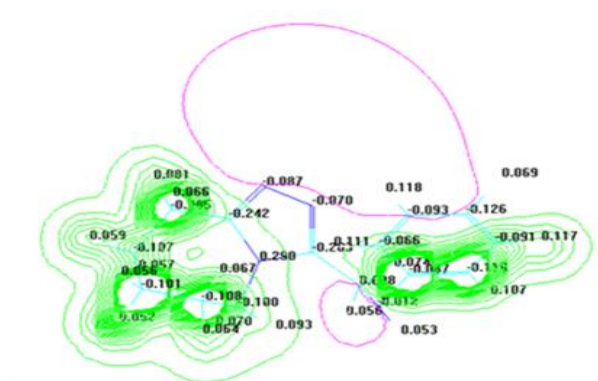
Сполука	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
ТА-I	-9,317	0,158
ТА-II	-9,174	-0,117
ТА-III	-8,88	-1,500



ТА I



ТА II



ТА III

Рис. 3.2. Розподіл зарядів на атомах та електростатичного потенціалу в молекулах похідних триазолоазепіну ТА I, ТА II, ТА III відповідно (червоні області – підвищена електронна густина, зелені – знижена)

Таким чином, комплекси похідних триазолоазепіну з ZnO є ефективними біоцидами щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 порівняно з індивідуальними компонентами. Це робить їх перспективними в протикорозійному захисті та потребує подальших досліджень в якості інгібіторів мікробної корозії, індукованою сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4.

3.2. Протикорозійні властивості похідних триазолоазепіну, наночастинок ZnO та їх комплексів

Результати гравіметричних досліджень впливу похідних триазолоазепіну, наночастинок ZnO та нанокомпозитних комплексів складу «НЧ +ТА» наведено в табл. 3.8 та на рис. 3.3 – 3.8. Встановлено, що похідні триазолоазепіну ТА I та ТА II (1г/л) гальмують швидкість мікробної корозії сталі в 2,35 та 1,57 рази відповідно (рис. 3.3, 3.4). При цьому захисний ефект похідних триазолоазепіну становить 57,0% (ТА I) та 36,7% (ТА II) (табл. 3.3). Внесення в корозійне середовище наночастинок ZnO (4 г/л) призводить до інгібування процесу мікробної корозії сталі: швидкість руйнування металу зменшується в 2,45 рази і захисний ефект становить 59,2% (рис.3.3, табл. 3.3).

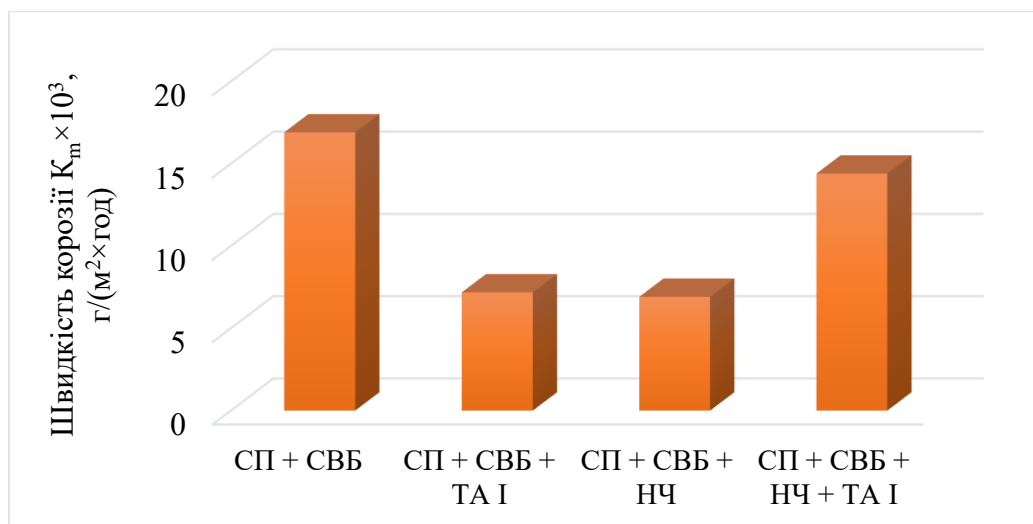


Рис. 3.3. Швидкість мікробної корозії сталі Ст3пс без (контроль) та за присутності ТА I, НЧ ZnO, нанокомпозитного комплексу НЧ+ТА I

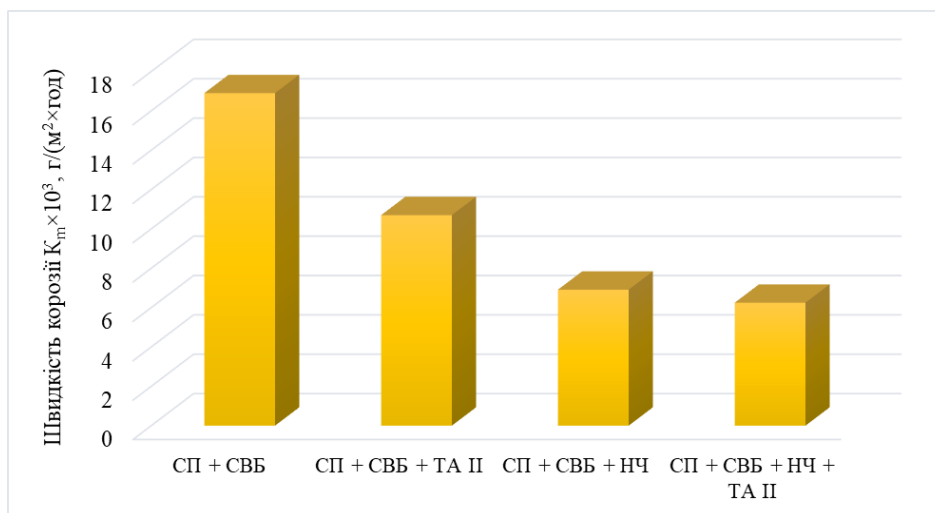


Рис. 3.4. Швидкість мікробної корозії сталі Ст3пс без (контроль) та за присутності ТА II, НЧ ZnO, нанокompозитного комплексу НЧ+ТА II

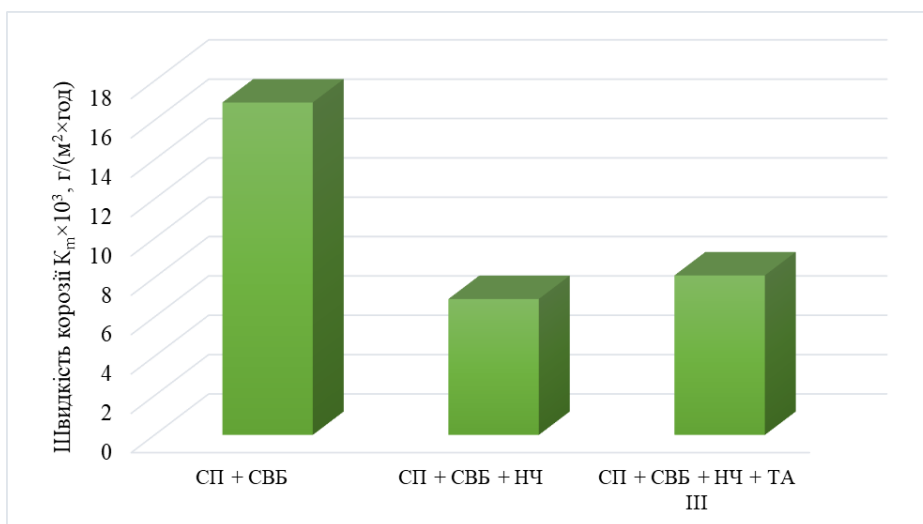


Рис. 3.5. Швидкість мікробної корозії сталі Ст3пс без (контроль) та за присутності НЧ ZnO, нанокompозитного комплексу НЧ+ТА III

Нанокompозитні комплекси складу «НЧ ZnO +ТА» зменшують швидкість мікробної корозії сталі в 1,17 – 2,70 рази, проявляючи захисний ефект до 63 %. При цьому найбільш ефективною виявилась композиція наночастинок в поєднанні з ТА II: коефіцієнт інгібування мікробної корозії ($\gamma_m = 2,70$) більший ніж у її компонентів (табл. 3.3).

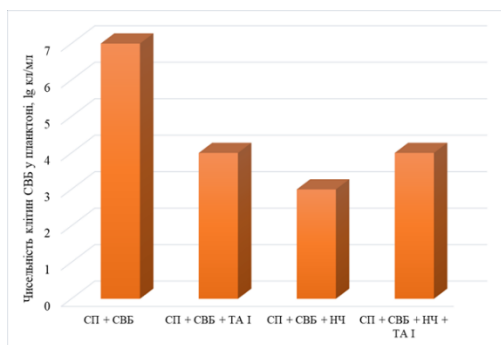
Отже, композиції НЧ ZnO з похідними триазолоазепіну проявляють протикорозійні властивості ($Z_m = 15, \%-63,0\%$) за умов мікробної корозії сталі при концентрації похідних триазолоазепіну зменшеної в 2 рази.

Таблиця 3.3

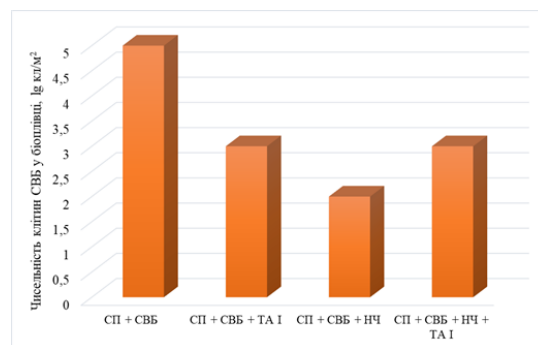
**Показники протикорозійних та біоцидних властивостей наночастинок,
похідних триазолоазепіну та композицій на їх основі за умов мікробної
корозії сталі Ст3пс**

Варіант досліджу	γ_m	Z_m , %	Вміст H_2S , мг/л	S, %
СП + СВБ + ТА I	2,35	57,0%	221,9±1,5	60%
СП + СВБ + ТА II	1,57	36,7%	300,3±0,9	45%
СП + СВБ + НЧ	2,45	59,2%	234, 8±0,7	57%
СП + СВБ + НЧ + ТА I	1,17	15,0%	280,5±0,9	49%
СП + СВБ + НЧ + ТА II	2,70	63,0%	202,4±1,0	63%
СП + СВБ + НЧ + ТА III	2,10	52,4%	190,5±0,5	65%

Для інгібіторів мікробної корозії сталі важливим є пригнічення функціонування сульфатвідновлювальних бактерій як домінуючу групу в корозійно-небезпечному мікробному угрупованні. Основним продуктом життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій є сірководень. За дії нанокмполітних комплексів «НЧ ZnO +ТА» та його індивідуальних компонентів зменшується продукування біогенного сірководню та чисельність клітин сульфатвідновлювальних бактерій в планктоні і біоплівці. Так, похідні триазолоазепіну ТА I, ТА II знижують вміст сірководню в середовищі: ступінь впливу на сульфатредукцію становить 60% та 45% відповідно. А також за їх дії знижується чисельність клітин СВБ у планктоні на 2-3 порядки, в біоплівці на 2 порядки. Для ТА I характерний більший негативний вплив на функціонування СВБ за умов мікробної корозії сталі, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium sp.* ТС 4. Це можна пояснити різним розподілом зарядів на атомах та електростатичного потенціалу в молекулах похідних триазолоазепіну (рис. 3.2).

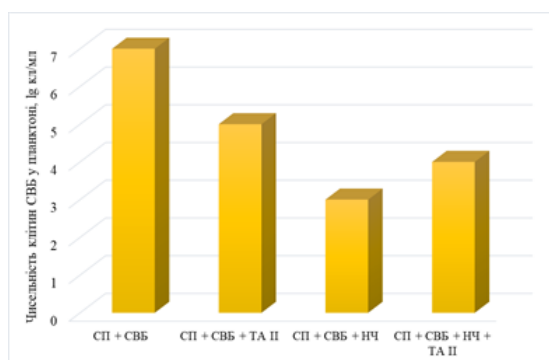


а планктон

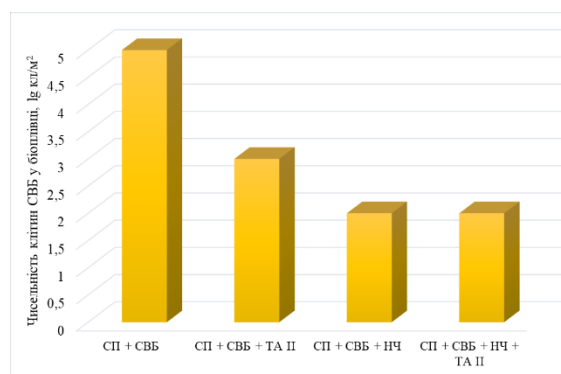


б біоплівка

Рис. 3.6. Чисельність клітин СВБ штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 в планктоні (а) та в біоплівці (б) без (контроль) та за присутності ТА I, НЧ ZnO, нанокompозитного комплексу НЧ+ТА I

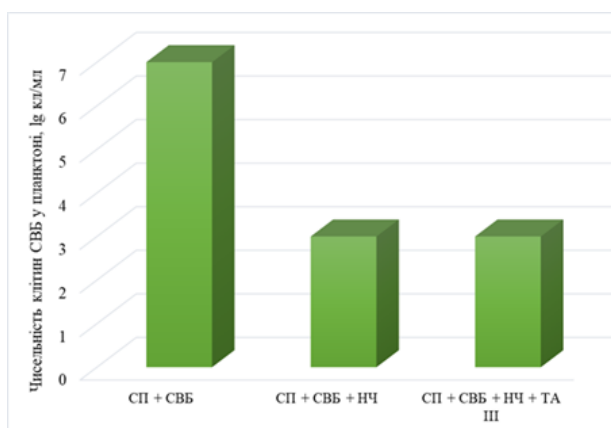


а планктон

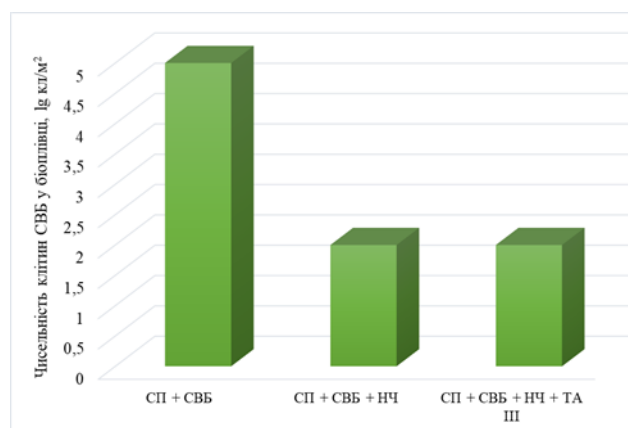


б біоплівка

Рис. 3.7. Чисельність клітин СВБ штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 в планктоні (а) та в біоплівці (б) без (контроль) та за присутності ТА II, НЧ ZnO, нанокompозитного комплексу НЧ+ТА II



а планктон



б біоплівка

Рис. 3.8. Чисельність клітин СВБ штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 в планктоні (а) та в біоплівці (б) без (контроль) та за присутності НЧ ZnO, нанокompозитного комплексу НЧ+ТА III

Введення в корозійне середовище НЧ ZnO призводить до пригнічення функціонування сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4. За дії наночастинок чисельність бактерій в планктоні та біоплівці зменшується на 4 та 3 порядки відповідно. Також знижується концентрація сірководню до 57 %.

Отже, наночастинок ZnO за умов мікробної корозії проявляють біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 та протикорозійні властивості. Механізм антимікробної дії наночастинок ZnO можна пояснити тим, що завдяки своїм розмірам вони здатні проникати в бактеріальну клітину і ефективно гальмувати їх ріст та розвиток. При цьому наночастинок ZnO взаємодіють з внутрішніми компонентами клітини, порушують цілісність мембрани, зменшують гідрофобність клітинної поверхні [8, 22].

Встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO зменшують функціонування сульфатвідновлювальних бактерій за умов мікробної корозії сталі: чисельність клітин СВБ в планктоні зменшується на 3-4 порядки, концентрація біогенного сірководню – на 49% - 65 %. Також знижується чисельність адгезованих до металевої поверхні клітин СВБ на 2-3 порядки.

Аналіз наведених показників свідчить, що за умов мікробної корозії найбільшу захисну дію виявила композиція НЧ + ТА II, коефіцієнт інгібування якої вищий ніж у окремих компонентів (НЧ і ТА II). Також ця композиція пригнічує розвиток СВБ у біоплівці до 10^2 кл/мл, тобто на рівні дії НЧ.

Для з'ясування більш детального впливу комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO на процес мікробної корозії сталі досліджували їх корозійно-електрохімічну поведінку (рис.3.9-3.13, табл.3.4).

Встановлено, що наночастинок ZnO не зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії, який становить -0,38 В (рис. 3.9). При цьому відбувається уповільнення анодного процесу ($Z_a = 43,8\%$), що вірогідно забезпечується впливом наночастинок на функціонування СВБ.

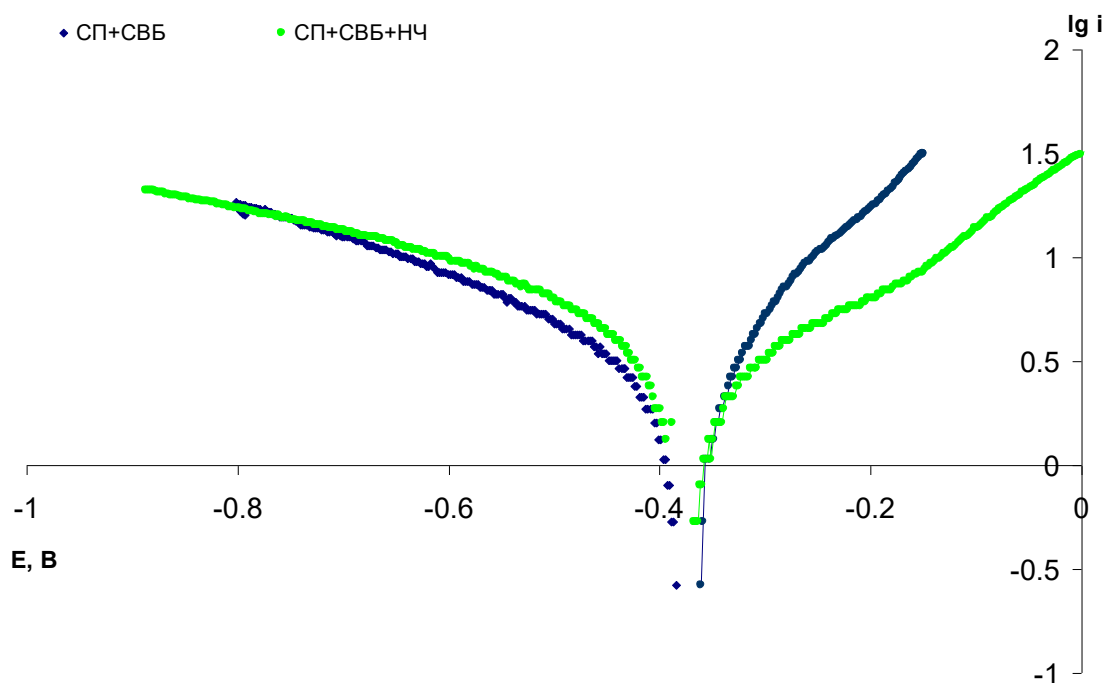


Рис. 3.9. Поляризаційні криві сталі 45 в СП+СВБ (контроль) та за присутності наночастинок ZnO

Таблиця 3.4.

Електрохімічні показники корозійного процесу сталі 45 за присутності наночастинок ZnO, похідних тризолазепіну та їх комплексів за умов мікробної корозії

Середовище	E_{st} , В	γ_{st}	Z_{st} , %	γ_a	Z_a , %
СП+СВБ+НЧ	-0,38	1	-	1,78	43,8
СП+СВБ+НЧ+ТАІ	-0,31	1	-	5,00	80,0
СП+СВБ+ТАІ	-0,28	2	50,0	3,98	74,9 (при $E=-0,25$)
СП+СВБ+НЧ+ТАІІ	-0,37	1	-	3,16	68,4
СП+СВБ+ТАІІ	-0,37	1	-	2,51	60,0
СП+СВБ+НЧ+ТАІІІ	-0,38	3,16	68,4	2,51	60,0

Примітка. E_{st} наведено відносно хлорсрібного електрода; γ_a визначено при $E_a = -0,30$ В

Вплив комплексів похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO представлено на рис 3.10 – 3.13. Встановлено, що композиція НЧ + ТА I (рис. 3.10) пришвидшує катодну електрохімічну реакцію, що пояснює найменший захисний ефект, визначений при гравіметричному дослідженні (табл. 3.3). При цьому відбувається максимальне зміщення потенціалу в бік позитивних значень, $E_{st} = -0,31$ В.

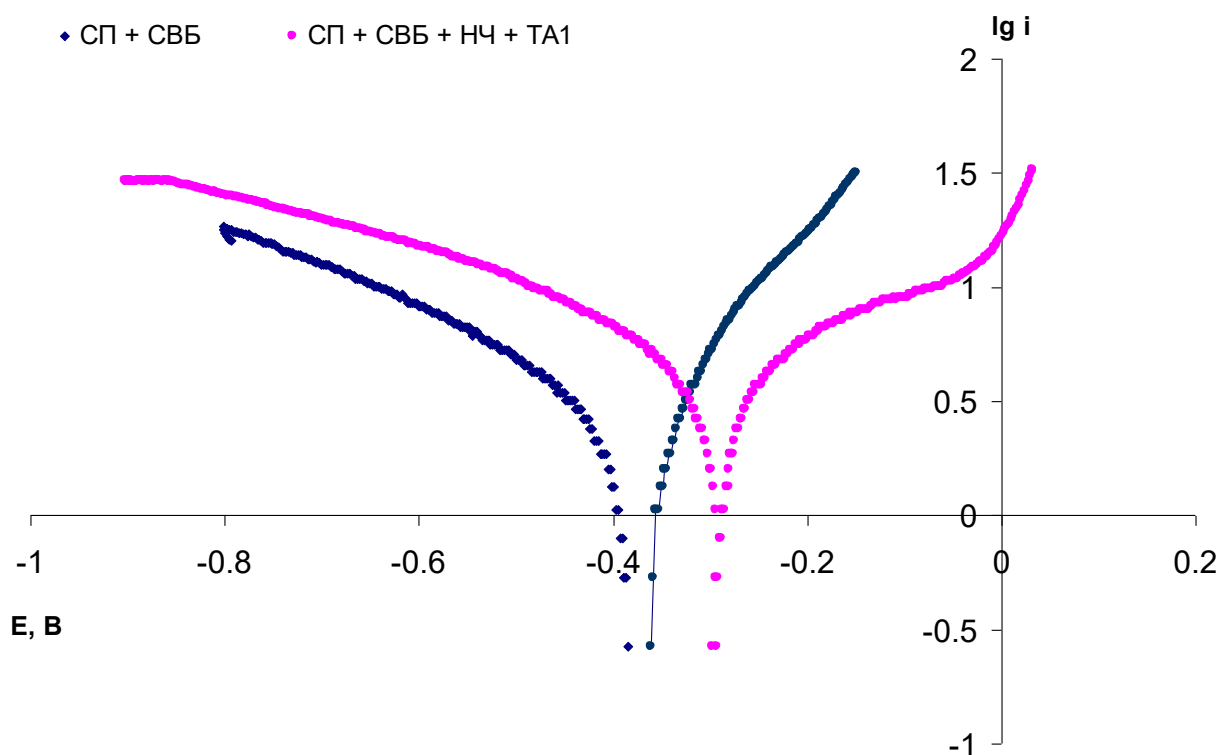


Рис. 3.10. Поларизаційні криві сталі 45 без та з додавання комплексу складу «НЧ +ТА I»

Наноккомпозитні комплекси похідних триазолоазепіну ТА II та ТА III не зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії, значення якого на рівні контролю (рис. 3.11 -3.12). Всі комплекси, як і похідні триазолоазепіну (рис.3.13), гальмують анодний процес мікробної корозії. Так, анодний процес гальмується в 2,51-5,00 раз, $Z_a = 60,0\% - 80,0\%$. При цьому комплекс складу НЧ+ТА III гальмує і процес вільної корозії в 3,16 рази, $Z_{st} = 68,4 \%$, анодну реакцію в 2,51 рази, $Z_a = 60\%$ (табл. 3.4).

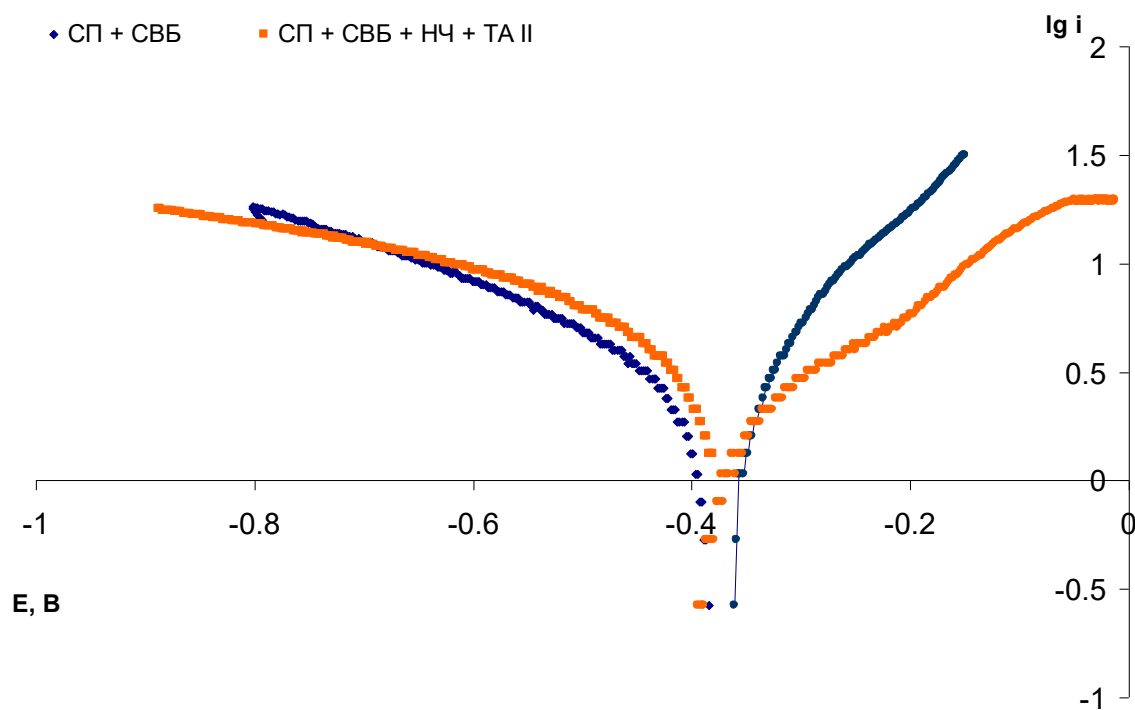


Рис. 3.11. Поляризаційні криві сталі 45 без та з додавання комплексу складу «НЧ +ТА II»

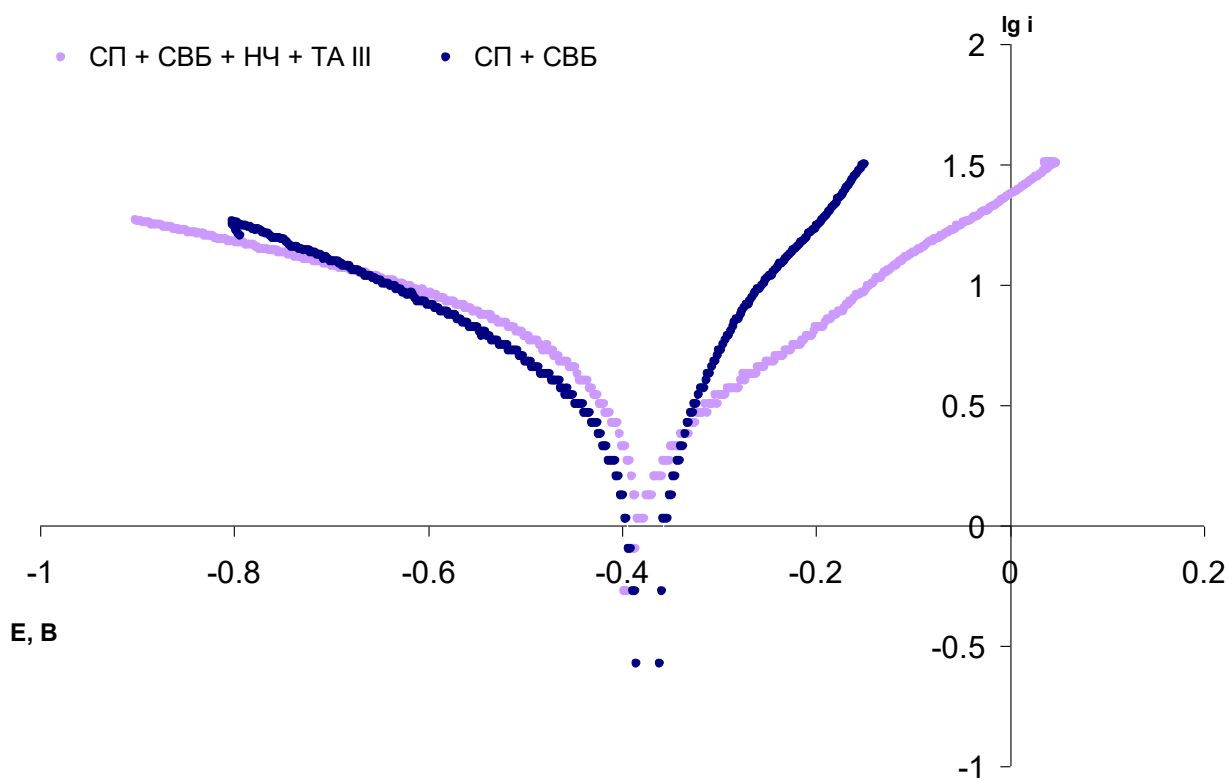


Рис. 3.12. Поляризаційні криві сталі 45 без та з додавання комплексу складу «НЧ +ТА III»

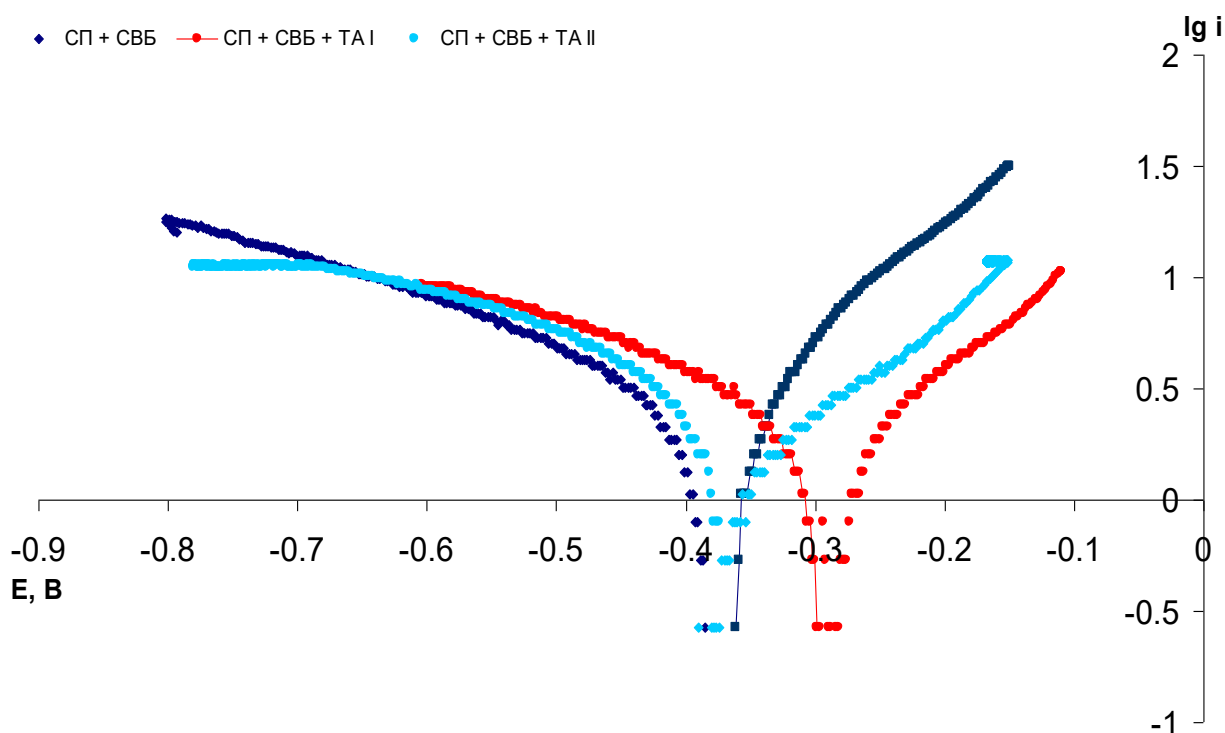


Рис. 3.13. Поляризаційні криві сталі 45 без та з додавання похідних триазолоазепіну TA I та TA II

Сполука TA I значно зміщує потенціал вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку і гальмує анодну реакцію розчинення заліза більше, ніж сполука TA II, що узгоджується в даними гравіметричних досліджень (рис. 3.13, табл. 3.3-3.4).

Отже, за результатами електрохімічних досліджень встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO є більш ефективними при гальмуванні анодного процесу, ніж індивідуальні компоненти. При цьому концентрація похідних триазолоазепіну є меншою в 2 рази порівняно з індивідуальними речовинами.

Таким чином, комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO є ефективними інгібіторами-біоцидами мікробної корозії сталі, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4. Перспективним є встановлення оптимальних концентрацій компонентів.

ВИСНОВКИ

1. Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки є перспективними в протикорозійному захисті металів. Ефективними інгібіторами мікробної корозії металів є похідні піридину, імідазолу, триазолу, триазолоазепіну. Поєднання наночастинок металів з нітрогеновмісними гетероциклічними сполуками у складі нанокомпозитних комплексів сприяє підвищенню ефективності інгібування корозії та посиленню антибактеріальних властивостей, порівняно з використанням цих сполук окремо.
2. Встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO є ефективними біоцидами щодо сульфатвідновлювальних бактерій штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС 4 порівняно з індивідуальними компонентами, що можна пояснити синергетичним впливом компонентів комплексу. Спостерігається посилення біоцидної дії нанокомпозитних комплексів зі збільшенням концентрації складових компонентів композицій.
3. Комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO проявляють протикорозійні властивості (Z_m до 63,0%) за умов мікробної корозії сталі при концентрації похідних триазолоазепіну зменшеної в 2 рази. Найбільш ефективною виявилась композиція наночастинок в поєднанні з N-(4-хлорофеніл)-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил) амін: коефіцієнт інгібування мікробної корозії ($\gamma_m = 2,70$) більший ніж у її компонентів.
4. Встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO зменшують функціонування сульфатвідновлювальних бактерій за умов мікробної корозії сталі: чисельність клітин СВБ в планктоні зменшується на 3-4 порядки, концентрація біогенного сірководню – в 2,0-3,0 рази. Також знижується чисельність адгезованих до металевої поверхні клітин СВБ на 2-3 порядки.
5. За результатами електрохімічних досліджень встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO є більш ефективними при

гальмуванні анодного процесу, ніж індивідуальні компоненти ($Z_a = 60,0\% - 80,0\%$).

6. Встановлено, що комплекси похідних триазолоазепіну з наночастинками ZnO гальмують процес мікробної корозії сталі. Перспективним є встановлення оптимальних концентрацій компонентів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles / Kumari S., Raturi S., Kulshrestha S. et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Vol. 27. P. 1739-1763. doi:10.1016/j.jmrt.2023.09.291
2. Alamiery, A. Synthesized heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for steel in acidic environments: A mini-review // Journal of Materials and Engineering. 2024. Vol. 2, №4. P. 235-249. doi:10.61552/JME.2024.04.001
3. Al-Mhyawi S. R. Green synthesis of silver nanoparticles and their inhibitory efficacy on corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solution // International Journal of Electrochemical Science. 2023. Vol.18, №9. 100210. doi:10.1016/j.ijoes.2023.100210
4. Al-Mosawi B. T. S., Sabri M. M., Ahmed M. A. Synergistic effect of ZnO nanoparticles with organic compound as corrosion inhibition // International Journal of Low-Carbon Technologies. 2021. Vol.16, №2. P. 429-435. doi:10.1093/ijlct/ctaa076
5. Al-Senani G. M., Al-Saeedi S. I. The use of synthesized CoO/Co₃O₄ nanoparticles as a corrosion inhibitor of low-carbon steel in 1 M HCl // Materials. 2022. Vol. 15, №9. 3129. doi: 10.3390/ma15093129
6. Altammar K. A. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges // Frontiers in microbiology. 2023. Vol. 14. 1155622. doi:10.3389/fmicb.2023.1155622
7. Aminzai M. T., Yildirim M., Yabalak E. Metallic nanoparticles unveiled: Synthesis, characterization, and their environmental, medicinal, and agricultural applications // Talanta. 2024. 126790. doi: 10.1016/j.talanta.2024.126790
8. Antibacterial effect of chronic exposure of low concentration ZnO nanoparticles on E. coli / R. K. Dutta, B. P. Nenavathu, M. K. Gangishetty, A. V. Reddy // Journal of Environmental Science and Health: Part A. 2013. Vol. 48, № 8. P. 871-878. doi:10.1080/10934529.2013.761489

9. Baig N., Kammakakam I., Falath W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges // *Materials advances*. 2021. Vol. 2, № 6. P. 1821-1871. doi: 10.1039/D0MA00807A
10. Biofabrication of nanoparticles: sources, synthesis, and biomedical applications / Kulkarni D., Sherkar R., Shirsathe C. et al. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023. Vol. 11. 1159193. doi:10.3389/fbioe.2023.1159193
11. Comprehensive Review of Recent Advances in Nanoparticle-Based Corrosion Inhibition Approaches / Etsuyankpa M. B., Hassan I., Musa S. T. et al. // *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2024. Vol. 28, № 8. P. 2269-2286. doi:10.4314/jasem.v28i8.3
12. Comprehensive review on the use of biocides in microbiologically influenced corrosion / Shi X., Zhang R., Sand W. et al. // *Microorganisms*. 2023. Vol. 11, № 9. 2194. doi: 10.3390/microorganisms11092194
13. Controlling the biocorrosion of sulfate-reducing bacteria (SRB) on carbon steel using ZnO/chitosan nanocomposite as an eco-friendly biocide / Rasheed P. A., Jabbar K. A., Rasool K. et al. // *Corrosion Science*. 2019. Vol.148. P. 397-406. doi:10.1016/j.corsci.2018.12.028
14. Corrosion and bacterial growth inhibition by amino acid functionalized pyridine derivative at P110 steel/oil formation water interface: experimental, surface and molecular docking investigations / Singh A., Ansari K. R., Ali I. H. et al. // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 391. 123305. doi: 10.1016/j.molliq.2023.123305
15. *Corrosion Atlas Case Studies* / eds. F. Khoshnaw, R. Gubner. Amsterdam: Elsevier Science, 2020. P. 58-59. doi: 10.1016/C2018-0-04062-1
16. Corrosion behavior of predominant *Halodesulfovibrio* in a marine SRB consortium and its mitigation using ZnO nanoparticles / Jafari M., Moghimi H., Tirandaz H., Ebrahim-Habibi M. B. // *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, №1. 19545. doi:10.1038/s41598-024-70654-6
17. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic–anaerobic environmental conditions / El Hajj H., Abdelouas A., El Mendili Y. et al. // *Corrosion Science*. 2013. Vol 76. P. 432-440. doi:10.1016/j.corsci.2013.07.017

18. Ezzeddin B. A., Al-khalidi M. T. A. An investigation into the effect of using different metal oxide nanoparticles on the anti-corrosion properties of coatings: a comparative study // Moroccan Journal of Chemistry. 2024. Vol. 12, №2. P. 657-675. doi:10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v12i2.43008
19. Facile and green synthesis of Ag/Cu bimetallic nanoparticles using waste banana peel extract for effective corrosion inhibition of mixed sulfate-reducing bacteria / Su Y., Wu F., Xiao P. et al. // Journal of Environmental Management. 2025. Vol. 373. 123713. doi: 10.1016/j.jenvman.2024.123713
- Gomez de Saravia S.G., Rastelli S.E., Viera M.R. Effect of Algae Biofilms on the 20. Corrosion of Stainless Steel // Trends Tech Sci Res. 2023. Vol.6, №5. P. 1-4. doi:10.19080/TTSR.2023.06.555698
21. Imidazoles as highly effective heterocyclic corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review / Mishra A., Aslam J., Verma C. et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2020. Vol. 114. P. 341-358. doi: 10.1016/j.jtice.2020.08.034
22. Interaction of biologically relevant proteins with ZnO nanomaterials: A confounding factor for in vitro toxicity endpoints / E. Da. Silva, Y. Kembouchea, U. Tegnera et al. // Toxicology in Vitro. 2019. Vol. 56. P. 41–51. doi:10.1016/j.tiv.2018.12.016
23. Joudeh N., Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists // Journal of Nanobiotechnology. 2022. Vol. 20, № 1. 262. doi:10.1186/s12951-022-01477-8
24. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities // Arabian journal of chemistry. 2019. Vol. 12, № 7. P. 908-931. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
25. Kip N., Van Veen J. A. The dual role of microbes in corrosion // The ISME journal. 2015. Vol. 9, №3. P. 542-551. doi:10.1038/ismej.2014.169
26. Li K., Whitfield M., Van Vliet K. J. Beating the bugs: roles of microbial biofilms in corrosion // Corrosion Reviews. 2013. Vol. 31, №3-6. P. 73-84. doi:10.1515/corrrev-2013-0019

27. Mammadov A. M. Synthesis of imidazole-based complexes and investigation of their bactericidal properties against SRB // Processes of Petrochemistry and oil Refining. 2021. Vol. 22, №4. P. 537-545.
28. Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria / Lv M., Du M., Li X. et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol.8, №5. P. 4066-4078. doi:10.1016/j.jmrt.2019.07.016
29. Mechanisms of Microbiological corrosion employing iron-reducing bacteria / Jamaluddin N. A. A., Yusoff M., Wee S. K., Masri M. N. // Archives of Metallurgy and Materials. 2022. Vol. 67, №4. P. 1355-1358. doi:10.24425/amm.2022.141062
30. Mekuye B., Abera B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications // Nano select. 2023. Vol. 4, № 8. P. 486-501. doi:10.1002/nano.202300038
31. Microbiologically influenced corrosion behavior of 304 stainless steel in ZnO nanofluids / Zhang Y., Gou J., Dai Y. et al. // Corrosion Reviews. 2023. Vol. 41, №5. P. 565-573. doi:10.1515/corrrev-2022-0125
32. Microbiologically influenced corrosion of circulating cooling systems in power plants—a review / Li J., Chen L., We, B. et al. // Arabian Journal of Chemistry. 2024. Vol.17, №2. 105529. doi:10.1002/cben.202300001
33. Microbiologically influenced corrosion: uncovering mechanisms and discovering inhibitor-metal and metal oxide nanoparticles as promising biocorrosion inhibitors / Ejileugha C., Ezealisiji K. M., Ezejiofor A. N., Orisakwe O. E. // Journal of Bio- and Tribo- Corrosion. 2021. Vol. 7, № 3. 109. doi:10.1007/s40735-021-00545-0
34. Microorganisms involved in the biodegradation and microbiological corrosion of structural materials / Khan M. S., Yang K., Liu Z. et al. // Coatings. 2023. Vol. 13, №10. 1683. doi:10.3390/coatings13101683
35. Mitigating Microbiologically Influenced Corrosion of Iron Caused by Sulphate-Reducing Bacteria Using ZnO Nanoparticles / Ambepitiya H., Rathnayaka S., Perera Y. et al. // Processes. 2025. Vol. 13, №10. 3239. doi:10.3390/pr13103239

36. Nanocomposite complex ZnO in combination with a triazoloazepinium derivative for inhibition of microbial steel corrosion / Demchenko N. R., Bondar O. S., Tkachenko S. V. et al. // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, №4. P. 917-923. doi:10.15330/pcss.25.4.917-923
37. Nanoparticle Synthesis. *Nanoscience Instruments* : веб-сайт. URL: <https://www.nanoscience.com> (дата звернення: 24.05.2025).
38. Nanoparticles: Classification, types and applications: A comprehensive review / Sune P. R., Jumde K. S., Hatwar P. R. et al. // *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*. 2024. Vol. 29, 3. P. 190-197. doi:10.30574/gscbps.2024.29.3.046
39. N-heterocycle compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A robust, effective and economic substitute / Verma C., Abdellattif M. H., Alfantazi A., Quraishi M. A. // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 340. 117211. doi:10.1016/j.molliq.2021.117211
40. Novel synthesized triazole derivatives as effective corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl solution: experimental and computational studies / Belal K., El-Askalany A.H., Ghaith E.A., Molouk A. F. S. // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13, №1. 22180. doi:10.1038/s41598-023-49468-5
41. Okorie I. E., Nwokorie R. C. A review of fungal influenced corrosion of metals // *Zastita Materijala*. 2021. Vol.62, №4. P. 333-339. doi:10.5937/zasmat2104333O
42. Pal M. K., Lavanya M. Microbial influenced corrosion: understanding bioadhesion and biofilm formation // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2022. Vol. 8, № 3. 76. doi:10.1007/s40735-022-00677-x
43. Peculiarities of triazoloazepinium bromides effect on steel microbial corrosion / Kurmakova I., Bondar O., Vorobyova V. et al. // *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 6, №2. P. 59-72. doi:10.17721/fujcV6I2P59-72
44. Quaternary pyridinium salts as inhibitors of mild steel biocorrosion / Kurmakova I., Bondar O., Plevichenko S., Demchenko N. // *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, № 3. P. 314-318. doi: 10.23939/chcht11.03.314

45. Rao P., Mulky L. An overview of microbiologically influenced corrosion on stainless steel // *ChemBioEng Reviews*. 2023. Vol.10, №5. P. 829-840. doi:10.1002/cben.202300001
46. Salman T. A., Jassim S. H. Zinc oxide nanomaterials as good inhibitors of steel corrosion in chloride solution. *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2845, № 1. September. AIP Publishing. doi:10.1063/5.0156995
47. Shah D., Dubey, R.S. Study of biocorrosion mitigation of mild steel using triazole derivative // *RASAYAN Journal of Chemistry*. 2025. Vol. 18, №1. P. 412-421. doi:10.31788/rjc.2025.1819178
48. Some triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid / Soumoue A., El Ibrahim B., El Issami S., Bazzi L. // *International Journal of Scientific Research*. 2014. Vol. 3, №8. P. 349-354.
49. Study of corrosion behavior and mechanism of carbon steel in the presence of *Chlorella vulgaris* / Liu H., Xu D., Dao A. Q. et al. // *Corrosion Science*. 2015. Vol.101. P. 84-93. doi:10.13140/RG.2.1.4827.6965
50. Synthesis and evaluation of some triazole derivatives as corrosion inhibitors and biocides / Abd-Elaal A. A., Aiad I., Shaban S. M. et al. // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2014. Vol.17, №3. P. 483-491. doi:10.1007/s11743-013-1547-0
51. The biofilm-metal interface: A hotspot for microbiologically influenced corrosion / Qi P., Zeng Y., Zhang D. et al. // *Cell Reports Physical Science*. 2025. Vol. 6, №3. 102500. doi:10.1016/j.xcrp.2025.102500
52. The effect of triazoloazepine bromide with biocidal activity on microbial copper corrosion / Kurmakova I. M., Bondar O. S., Demchenko N. R. et al. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2018. Vol. 7, № 3. P. 308-317. doi:10.17675/2305-6894-2018-7-3-2
53. Unveiling the corrosion inhibition efficacy and stability of silver nanoparticles synthesized using *Anacardium occidentale* leaf extract for mild steel in a simulated seawater solution / Ezzat A. O., Aigbodion V. S., Al-Lohedan H. A., Ozoude C. J. // *RSC advances*. 2024. Vol. 14, № 26. P. 18395-18405. doi: 10.1039/D4RA02362E

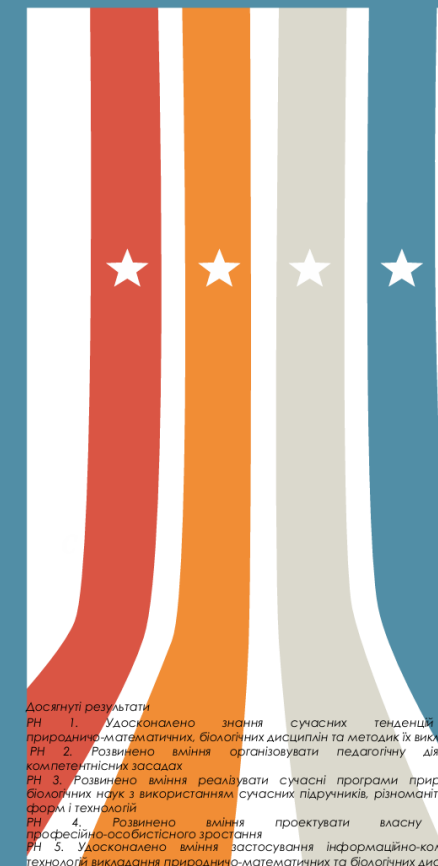
54. Алімов В. І., Дурягіна З. А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк–Львів : ТОВ «Східний видавничий дім», 2012. 328 с.
55. Бик М. В., Букет О. І., Васильєв Г. С. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування: підр. для студ. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 318 с.
56. Вишневський Р. М., Литвин Б. Л., Федорів А. С. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів // Фізика і хімія твердого тіла. 2009. Т. 10, № 2. С. 332-346.
57. Вплив протонування на протикорозійні властивості полігетероатомних інгібіторів кислотної корозії сталі / Королев О. О., Бондар О. С., Курмакова І. М., Сиза О. І. // Питання хімії та хімічної технології. 2020. №3. С. 101-107. doi: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-101-107
58. Демченко Н.Р., Ткаченко С.В. Дослідження ефективності інгібіторної дії наночастинок ZnO за умов мікробної корозії сталі. Materials of the IV International research and practical internet conference “Modern scientific potential”. 2023. С. 4-6.
59. Інгібування біокорозії маловуглецевої сталі наночастинками ZnO / Демченко Н., Ткаченко С., Васильченко А. та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2020. Спец. вип. №13. С.231-234.
60. Климнюк С. І., Ситник І. О., Широбоков В. П. Практична мікробіологія : навч. посіб. / за заг. ред. Широбокова В. П., Климнюка С. І. Вінниця : Нова Книга, 2018. 576 с.
61. Корозія металів та захист металів від корозії: лабораторний практикум / уклад.: Поляков О. Є., Авдеєнко А. П., Холмовой Ю. П. Краматорськ : ДДМА, 2008. 160 с.
62. Металознавство / Біляк О.М., Черненко В.С., Писаренко В.М., Москаленко Ю.Н. Київ: ІВЦ «Видавництво Політехніка», 2008. 384 с.
63. Мікробна корозія підземних споруд / Андреюк К. І., Козлова І. А., Коптєва Ж. П. та ін.. Київ : Наукова думка, 2005. 259 с.

64. Мікробноіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепіну / Приходько С., Курмакова І., Демченко Н., Третяк О. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. Спец. вип. № 5. Т. 2. С. 919-923.
65. Полутренко М. С. Мікробіологічна корозія підземних металоконструкцій та способи їх захисту // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2012. №4.
66. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів : пат. 23550 Україна: МПК В22F 9/14. Косінов М. В., Каплуненко В.Г.; заявл. 09.02.2007; опубл. 25.05.2007, Бюл. №7.
67. Сталь 3пс. *Metinvest-SMC* : веб-сайт. URL: <https://metinvest-smc.com> (дата звернення: 25.11.2025).
68. Сталь 3пс. *Steel Group* : веб-сайт. URL: <https://steelgroup.com.ua> (дата звернення: 25.11.2025).
69. Сталь 45. *Metinvest-SMC* : веб-сайт. URL: <https://metinvest-smc.com> (дата звернення: 25.11.2025).
70. Сталь 45. *Steel Group* : веб-сайт. URL: <https://steelgroup.com.ua> (дата звернення: 25.11.2025).
71. Статистичні методи у хімії: підручник для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів / Іщенко О.В., Михальчук В.М., Біла Н.І. та ін.. Донецьк: Видавництво ДонНУ, 2012. 504 с.
72. Ткачук Н.В. Біоплівки та біообростання: збірник лекцій для студентів та аспірантів природничих спеціальностей закладів вищої освіти. Чернігів: Десна Поліграф, 2023. 180 с.
73. Трахтенберг І. М., Дмитруха, Н. М. Наночастинки металів, методи отримання, сфери застосування, фізикохімічні та токсичні властивості // Український журнал з проблем медицини праці. 2013. №4. С. 62-74. doi:10.33573/ujoh2013.04.062
74. Туровська О. М. Туровський М. А. Практикум з квантової хімії: навчально-методичний посібник. Донецьк : ДонНУ, 2007. 131 с.

75. Фастовець П. М. Класифікація наноструктурованих матеріалів для інженерії поверхні деталей машин // Східноєвропейський журнал передових технологій, 2012. № 3/5(57). С. 19-25.
76. Хімічна корозія та захист металів : навч. посіб. / Стоєв П.І., Литовченко С.В., Гірка І.О., Грицина В.Т. Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2019. 216 с.
77. Циганок Л.П., Бубель Т.О., Вишнікін А.Б., Вашкевич О.Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навч. посіб. / за ред. Циганок Л.П. Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с.

ДОДАТКИ

Додаток А





Сертифікат учасника

ЦЕЙ СЕРТИФІКАТ СВІДЧИТЬ ПРО ТЕ, ЩО

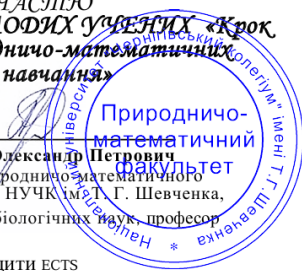
Коваленко Катерина Євгенівна

БРАВ(ЛА) УЧАСТЬ У

ВСЕУКРАЇНСЬКІЙ НАУКОВО-ПРАКТИЧНІЙ КОНФЕРЕНЦІЇ
З МІЖНАРОДНОЮ УЧАСТЮ
СТУДЕНТІВ, АСПІРАНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕБНИХ «Крок
у науку: дослідження у галузі природничо-математичних
дисциплін та методик їх навчання»



Третяк Олександр Петрович
декан природничо-математичного
факультету НУЧК ім. Т. Г. Шевченка,
кандидат біологічних наук, професор



6 годин, 0,2 кредити ЕСТS

ПМФ-№51

Достягнуті результати

РН 1. Удосконалено знання сучасних тенденцій розвитку природничо-математичних, біологічних дисциплін та методик їх викладання

РН 2. Розвинено вміння організовувати педагогічну діяльність на компетентнісних засадах

РН 3. Розвинено вміння реалізовувати сучасні програми природничих та біологічних наук з використанням сучасних підручників, різноманітних методів, форм і технологій

РН 4. Розвинено вміння проектувати власну програму професійно-особистісного зростання

РН 5. Удосконалено вміння застосування інформаційно-комунікаційних технологій викладання природничо-математичних та біологічних дисциплін