

УДК 620.197.3:547.14

## ИНГИБИРУЮЩЕЕ И БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ БРОМИДОВ ПОЛИМЕТИЛЕНИМИДАЗОЛИНИЯ

© 2003 г. И. Н. Курмакова, С. В. Приходько, Н. В. Смыкун, А. П. Третяк

Черниговский государственный педагогический университет им. Т.Г. Шевченко  
14038 Украина, Чернигов-38, ул. Гетмана Полуботка, д. 53. E-mail: atret@cn.relc.com

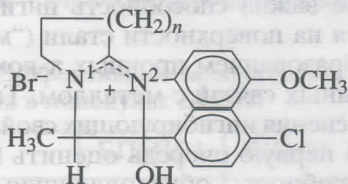
Поступила в редакцию 22.10.2001 г.

Исследованы ингибирующие свойства бромидов полиметиленимидазолиния (БПМИ) в серной кислоте и их биоцидное действие по отношению к коррозионно-опасным микробным ассоциациям. Установлено, что максимальную защиту стали 45 обеспечивает бромид имидазо-[1,2]-пирролия. Выявлено биоцидное действие БПМИ на ассоциацию сульфатредуцирующих бактерий. Результаты обсуждаются на основе представлений об адсорбции веществ на поверхностях металла и бактериальных клеток.

Среди производных имидазола, и особенно конденсированных систем на основе имидазольного цикла, известны как высокоэффективные ингибиторы кислотной коррозии углеродистой стали [1], так и биоциды по отношению к коррозионно-опасным микроорганизмам [2, 3]. У ряда бромидов полиметиленимидазолиния (БПМИ) с одинаковыми заместителями в имидазольном кольце, но различной величиной конденсированного с ним гетероцикла, выявлено ингибирующее действие в солянокислых средах [4]. Однако оставалась неизученной связь защитных свойств с электронной структурой БПМИ, не исследовано их биоцидное действие. Последнее можно прогнозировать исходя из способности соединений подобного строения адсорбироваться атомами азота с положительным зарядом на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки [5] и свободно проникать через плазматическую мембрану [6].

Цель статьи – исследовать противокоррозионную активность бромидов имидазо-[1,2]-пирролия, имидазо-[1,2]-пиперидиния и имидазо-[1,2]-азепиния в серной кислоте и их биоцидное действие по отношению к коррозионно-опасным микробным ассоциациям (сульфатредуцирующие бактерии).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Общая структурная формула БПМИ<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> БПМИ синтезированы на кафедре химии Черниговского ГПУ к.х.н. К.Г. Назаренко по методике [7] при взаимодействии  $\alpha$ -бром-арилзамещенных галогенкетонс с соответствующими амидами.

где  $n$  – число метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) звеньев. Вещества различаются по величине насыщенного гетероцикла, при этом БПМИ-1 ( $n = 1$ ) содержит пятичленный пиррольный цикл; БПМИ-2 ( $n = 2$ ) – шестичленный пиперидиниевый, а БПМИ-3 ( $n = 3$ ) – семичленный азепиниевый, что доказано соответствующими методами физико-химического анализа.

Ингибирующее действие БПМИ исследовали электрохимическим методом (потенциостат П-5848, комбинированный цифровой прибор Щ-4300) в 1 М растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8]. Поляризационные кривые (80 мВ/мин) торцевого электрода из отожженной стали 45 снимали в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциал пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Температура измерений – 20°C. По поляризационным кривым определяли потенциал и ток свободной коррозии ( $E_{\text{ст}}$ ,  $i_{\text{ст}}$ ), катодного ( $E_{\text{к}}$ ,  $i_{\text{к}}$ ) и анодного ( $E_{\text{а}}$ ,  $i_{\text{а}}$ ) парциальных процессов, рассчитывали константы уравнения Тафеля ( $a_{\text{к}}$ ,  $a_{\text{а}}$ ,  $b_{\text{к}}$ ,  $b_{\text{а}}$ ), коэффициенты торможения коррозии ( $\gamma_{\text{ст}}$ , катодного ( $\gamma_{\text{к}}$ ) и анодного ( $\gamma_{\text{а}}$ ) парциальных процессов, смещение адсорбционного потенциала ( $\Delta\psi_1$ ) и защитный эффект ( $Z = \left[1 - \frac{1}{\gamma_{\text{ст}}}\right] \times$

$\times 100\%$ ). Кинетику адсорбции БПМИ изучали, регистрируя спад катодного тока (на 0.6 В отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в фоновый раствор.

Эффективные заряды на атомах молекул БПМИ рассчитывали по методу MNDO-PM 3.

Антибактериальное действие БПМИ изучали общепринятым в микробиологии методом диффузии в агар и оценивали по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов на среде Postgate B [9].

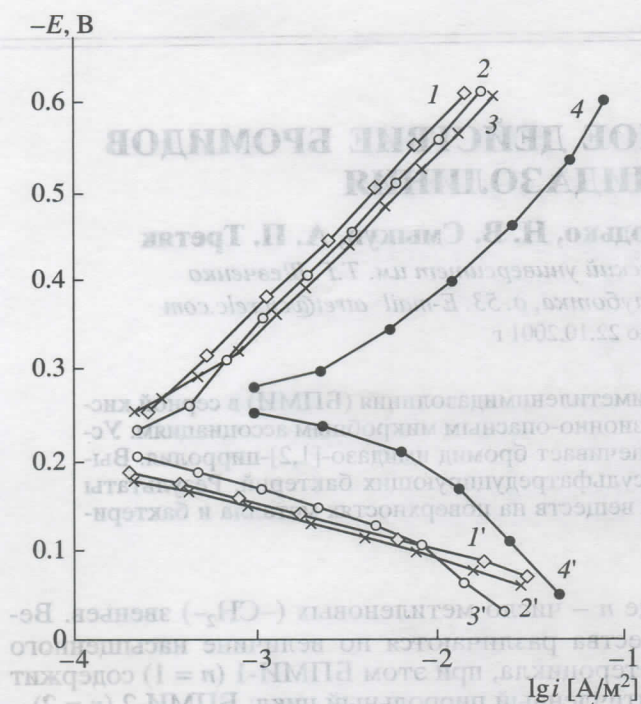


Рис. 1. Поляризационные катодные (1–4) и анодные (1'–4') кривые стали 45 в 1 М серной кислоте с добавкой: 1, 1' – БПМИ-2; 2, 2' – БПМИ-1; 3, 3' – БПМИ-3; 4, 4' – без ингибитора соответственно.

В качестве тест-культур были выбраны коррозионно-опасные ассоциации сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), выделенные из почвы в зоне ферросферы, и культура *Desulfovibrio indonensis*<sup>2</sup>.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили для уровня значимости 0.95 при трехкратной повторности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1–3. При внесении БПМИ (1 г/л) в раствор серной кислоты потенциал свободной коррозии стали 45 возрастает на 40–55 мВ, что свидетельствует о преимущественном торможении анодной реакции коррозии металла (рис. 1, табл. 1). Коэффициенты торможения коррозии в ряду БПМИ изменяются в соответствии со значениями электрохимических параметров сопряженных электродных процессов:  $b_k$  возрастает на 0.04 В,  $a_k$  – на 0.24–0.26 В,  $a_a$  – на 0.11–0.15 В. Бромиды полиметиленимидазолиния тормозят оба парциальных процесса, при этом отношение  $\gamma_a$  к  $\gamma_k$  для БПМИ-1, БПМИ-2 и

<sup>2</sup> Культура *Desulfovibrio indonensis* предоставлена д.б.н. И.А. Козловой (Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины).

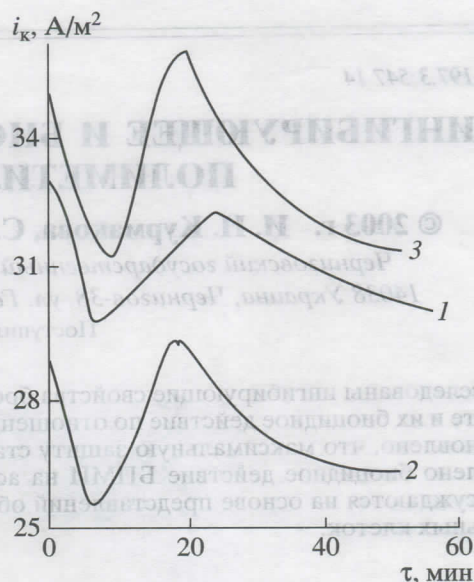


Рис. 2. Зависимость спада катодного тока во времени при введении в 1 М  $H_2SO_4$ : 1 – БПМИ-1; 2 – БПМИ-2; 3 – БПМИ-3.

БПМИ-3 равно 9.8, 6.2 и 4.9 соответственно (табл. 2). Максимальные защитные свойства проявляет бромид имидазо-[1,2]-пирролия, обеспечивая  $Z = 90\%$ . Прослеживается корреляция между коэффициентами торможения ( $\gamma_a$  и  $\gamma_{ст}$ ) и числом метиленовых звеньев в насыщенном цикле, конденсированном с имидазольным. Защитные свойства БПМИ снижаются с увеличением цикла от пиррольного ( $n = 1$ ) к азепиниевому ( $n = 3$ ). Таким образом, ток свободной коррозии при введении в кислоту добавок БПМИ-1, БПМИ-2, БПМИ-3 снижается соответственно в 9.8, 9.5, 6.6 раза.

Положительное смещение адсорбционного потенциала (табл. 1) свидетельствует об адсорбции БПМИ на поверхности стали в виде катионов, образующихся при протонировании молекул в растворе серной кислоты. Согласно [10], легче всего протонируется бромид имидазо-[1,2]-пирролия, для которого и наблюдается максимальный защитный эффект.

Торможение кислотной коррозии в присутствии БПМИ может осуществляться по блокировочному или энергетически-блокировочному механизму. В этом случае важна способность ингибитора адсорбироваться на поверхности стали (“мягкий” адсорбент) с образованием прочных  $\pi$ -комплексов и координационных связей с металлом. Таким образом, для объяснения ингибирующих свойств БПМИ необходимо в первую очередь оценить их адсорбционную способность, обусловленную электронной структурой молекул. Основным адсорбционным центром БПМИ-1 и БПМИ-2 является атом азота ( $N^1$ ) имидазольного цикла – положительный заряд в 2.9 и 2.0 раза выше, чем у азота ( $N^2$ )

**Таблица 1.** Электрохимические параметры процесса коррозии стали 45 в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ингибитор	Потенциал коррозии, В			Ток коррозии, А/м <sup>2</sup>			Δψ, В	Константы уравнения Тафеля			
	-E <sub>ст</sub>	-E <sub>к</sub> , при lg i <sub>к</sub> = -1.6	-E <sub>а</sub> , при lg i <sub>а</sub> = -1.6	i <sub>ст</sub>	i <sub>к</sub> при E <sub>к</sub> = -0.44В	i <sub>а</sub> при E <sub>а</sub> = -0.18В		a <sub>к</sub>	b <sub>к</sub>	a <sub>а</sub>	b <sub>а</sub>
Без ингибитора	0.250	0.355	0.210	14.50	275.00	214.00	-	0.71	0.16	0.48	0.06
БПМИ-1	0.195	0.520	0.090	1.48	31.60	2.51	0.253	0.96	0.20	0.63	0.06
БПМИ-2	0.205	0.530	0.105	1.51	27.50	3.47	0.207	0.97	0.20	0.61	0.06
БПМИ-3	0.210	0.505	0.120	2.19	37.10	5.89	0.184	0.95	0.20	0.59	0.06

**Таблица 2.** Противокоррозионная и биоцидная активность БПМИ

Ингибитор	Ингибирующее действие (коэффициенты торможения коррозионного процесса)			Биоцидное действие (диаметр зон угнетения (мм) при концентрации БПМИ 2%)	
	γ <sub>ст</sub>	γ <sub>к</sub>	γ <sub>а</sub>	<i>Desulfovibrio indonensis</i>	накопительная среда СРБ
БПМИ-1	9.8	8.7	85.2	23	26
БПМИ-2	9.6	10.0	61.6	26	33
БПМИ-3	6.6	7.4	36.3	28	24

полиметиленового цикла (табл. 3), для БПМИ-3 – атом азота (N<sup>2</sup>) полиметиленового (азепиниевого) цикла, положительный заряд которого в 1.8 раза выше, чем у азота (N<sup>1</sup>) имидазольного цикла.

Большой положительный заряд на атоме азота (N<sup>2</sup>) азепиниевого цикла и максимальный суммарный заряд атомов азота БПМИ-3 затрудняет его адсорбцию по электростатическому механизму с положительно заряженной поверхностью стали в серной кислоте [1] и обеспечивает наименьшие ингибирующие свойства БПМИ-3 в ряду бромидов полиметиленимидазолия. Это согласуется с данными [4] об увеличении противокоррозионной активности с увеличением полиметиленимидазолиевого цикла в ряду БПМИ в солянокислых растворах, где поверхность стали заряжена отрицательно.

Адсорбция ПАВ из раствора на твердом адсорбенте всегда носит конкурентный характер [11] и четвертичные соли БПМИ адсорбируются, как правило, по слою неорганических анионов [12]. Для БПМИ применима классическая модель [1]: I стадия – электростатическая адсорбция про-

тонированных молекул ингибитора на поверхности стали (ток коррозии снижается); II стадия – вытеснение частиц ингибитора анионами фона из адсорбционного комплекса (ток резко возрастает); III стадия – образование адсорбционных соединений протонированными молекулами БПМИ (ток снижается). Указанная модель согласуется с экспериментальными данными спада катодного тока во времени при внесении БПМИ в раствор фона (рис. 2). Присутствие поверхностно-активных анионов Вг в растворе усложняет процесс адсорбции БПМИ, но может и способствовать его усилению, как в случае аминов в кислых средах [1].

По-видимому, БПМИ способны адсорбироваться и на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, преодолевать барьер клеточной мембраны за счет гидрофильно-липофильных взаимодействий и воздействовать на жизненно важные процессы в клетке. Это обеспечивает их достаточно высокое биоцидное действие по отношению к коррозионно-опасным ассоциациям СРБ (табл. 2). Четкой закономерности биоцидного действия в ряду БПМИ не наблюдается: рост СРБ накопительной культуры максимально угнетает БПМИ-2, а культуры *Desulfovibrio indonensis* – БПМИ-3.

**Таблица 3.** Эффективные заряды (метод MNDO-PM 3) атомов азота в молекулах БПМИ

Атом	БПМИ-1	БПМИ-2	БПМИ-3
N <sup>1</sup> (имидазольный цикл)	0.1952	0.1690	0.1144
N <sup>2</sup> (полиметиленовый цикл)	0.0666	0.0843	0.2046

## ВЫВОДЫ

1 Противокоррозионное действие бромидов полиметиленимидазолия в серной кислоте возрастает с уменьшением числа метиленовых зве-

ньев в цикле, конденсированном с имидазольным. Максимальную эффективность защиты стали 45 обеспечивает бромид имидазо-[1,2]-пирролия.

2. Бромиды полиметиленимидазолиния проявляют биоцидное действие по отношению к коррозионно-опасным микробным ассоциациям сульфатредуцирующих бактерий, что делает их перспективными в качестве ингибиторов коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
2. Погребова И., Козлова И., Пуриш Л., Янцевич К. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. 2000. Т. 2. № 1. С. 479.
3. Романенко И.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. 2000. Т. 2. № 1. С. 513.
4. Старчак В.Г., Курмакова И.Н., Анищенко В.А. и др. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 422.

5. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник. Т. 2 / Под ред. Герасименко А.А. М.: Машиностроение, 1987. 784 с.
6. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Браунштейна А.Е. и др. М.: Мир, 1980. 408 с.
7. Назаренко К.Г., Ковтуненко В.А., Демченко А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 7 С. 42.
8. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. 240 с.
9. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Егорова Н.С. М.: Изд-во МГУ 1983. 215 с.
10. Граник В.Г. // Успехи химии. 1982. Т. 1. № 2. С. 207.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969. 512 с.
12. Балашова И.А., Горохова Н.Т., Кулузнева М.И. и др. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1975. С. 24.

Выводы. Противокоррозионное действие бромидов проявляется в серной кислоте вод-раствором и в присутствии микробов. Максимальная эффективность защиты стали 45 обеспечивается бромидом имидазо-[1,2]-пирролия.

Выводы

Противокоррозионное действие бромидов проявляется в серной кислоте вод-раствором и в присутствии микробов. Максимальная эффективность защиты стали 45 обеспечивается бромидом имидазо-[1,2]-пирролия.

Выводы. Противокоррозионное действие бромидов проявляется в серной кислоте вод-раствором и в присутствии микробов. Максимальная эффективность защиты стали 45 обеспечивается бромидом имидазо-[1,2]-пирролия.

Выводы. Противокоррозионное действие бромидов проявляется в серной кислоте вод-раствором и в присутствии микробов. Максимальная эффективность защиты стали 45 обеспечивается бромидом имидазо-[1,2]-пирролия.

Таблица 3. Эффективные концентрации бромидов в молекулах БММ

Атом	БММ-1	БММ-2	БММ-3
И <sup>2+</sup> (имидазольный цикл)	0,1921	0,1690	0,1144
И <sup>2+</sup> (пиррольный цикл)	0,0666	0,0843	0,2046