

**КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ ПО ПИРСОНУ
КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ИНГИБИТОРНОЙ АКТИВНОСТИ
ПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-АЛКЕНИЛФЕНОЛОВ В ВОДНО-СОЛЕВОЙ СРЕДЕ
С РАЗВИВАЮЩИМИСЯ ДЕСУЛЬФАТИРУЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ**

© 2015 А. А. Сикачина

*аспирант каф. химии
e-mail: sikachina@list.ru*

Балтийский федеральный университет имени И. Канта

В публикуемой статье показана и проанализирована возможность взаимосвязи квантово-химических дескрипторов молекулы со скоростью коррозии стали марки Ст3, выраженной как процент защитного эффекта при микробиологической коррозии в водно-солевой среде с культурой десульфатирующих бактерий, который зависит, в частности, от адсорбционных свойств молекулы, адсорбирующейся на поверхности металла.

Ключевые слова: алкенилфенолы, микробиологическая коррозия, сульфатвосстанавливающие бактерии, сталь Ст3, индексы реакционной способности, коэффициенты корреляции, $Ab\ Initio$, эффективные заряды, дипольный момент, энергии граничных орбиталей

Список принятых авторских сокращений*:

$\Sigma_{д.с.}Q_C$ – суммарный заряд атомов углерода, образующих двойную связь
 $_{п.п.}Q_C$ – заряд атома углерода, образующего пара-положение бензольного кольца
 $\Sigma_бQ_C$ – суммарный заряд атомов углерода, образующих ароматическое кольцо
 $_{э}Q_C$ – заряд атома углерода ароматического кольца, образующего связь С-О
 $\Sigma_{т.с.}Q_C$ – суммарный заряд атомов углерода, образующих тройную связь
 Q_O – заряд атома кислорода
 $E_{взмо}$ – энергия высшей заполненной молекулярной орбитали
 $E_{нсмo}$ – энергия низшей свободной молекулярной орбитали
 μ – величина дипольного момента
ИМ – исследуемая молекула
ККП – коэффициент корреляции Пирсона

* Все остальные встречающиеся сокращения общеприняты

Цель исследования: В тему публикации выносятся два аспекта: квантовохимическое определение величин основных индексов реакционной способности молекулы и генерирование на их основе и на основе ранее вычисленных скоростей коррозии с микробиологическим контентом (точнее, их производных: защитных эффектов) коэффициентов корреляции, служащих в целях прогноза.

Методика эксперимента: ИМ имели защитные эффекты при микробиологической коррозии в водно-солевой среде с культурой десульфатирующих бактерий, вычисленные по известным методикам [Аскарова и соавт. 2015].

Первый этап исследования — это численный эксперимент для расчета квантово-химических дескрипторов электронной структуры (индексов реакционной способности), который был проведен в программе WinGAMESS-2011 под управлением Windows XP, силами средств визуализации входной структуры (расширение .inp) программного комплекса CambridgeSoft 2013 и выходных данных (расширение .out) по

программе Molekel 4.3/2/. Входной файл, сгенерированный с целью оптимизации геометрии входной структуры, выглядел следующим образом* (табл. 1):

Таблица 1

Задание GAMESS для проведения оптимизации геометрии

Файл .inp	Продолжение файла .inp	Продолжение файла .inp
! Minimize (Energy/Geometry) RHF/STO-3G \$CONTRL COORD=UNIQUE ICHARG=1 MAXIT=50 MULT=1 PLTORB=.TRUE. RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF UNITS=ANGS \$END \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3	POLAR=COMMON \$END \$SCF DAMP=.false. DEM=.false. DIIS=.false. DIRSCF=.true. EXTRAP=.true. NPRESS(1)=1,9999,1,9999 RSTRCT=.false. SHIFT=.false. SOSCF=.true. \$END \$STATPT	METHOD=QA NSTEP=50 OPTTOL=0.001 \$END \$FORCE TEMP=298.15 \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$SYSTEM MWORDS=10 \$END

*Здесь и далее координаты атомов опускаются

Входной файл, сгенерированный с целью расчета оптимизированной структуры, выглядел следующим образом (табл. 2):

Таблица 2

Задание GAMESS для проведения собственно расчета в одной точке

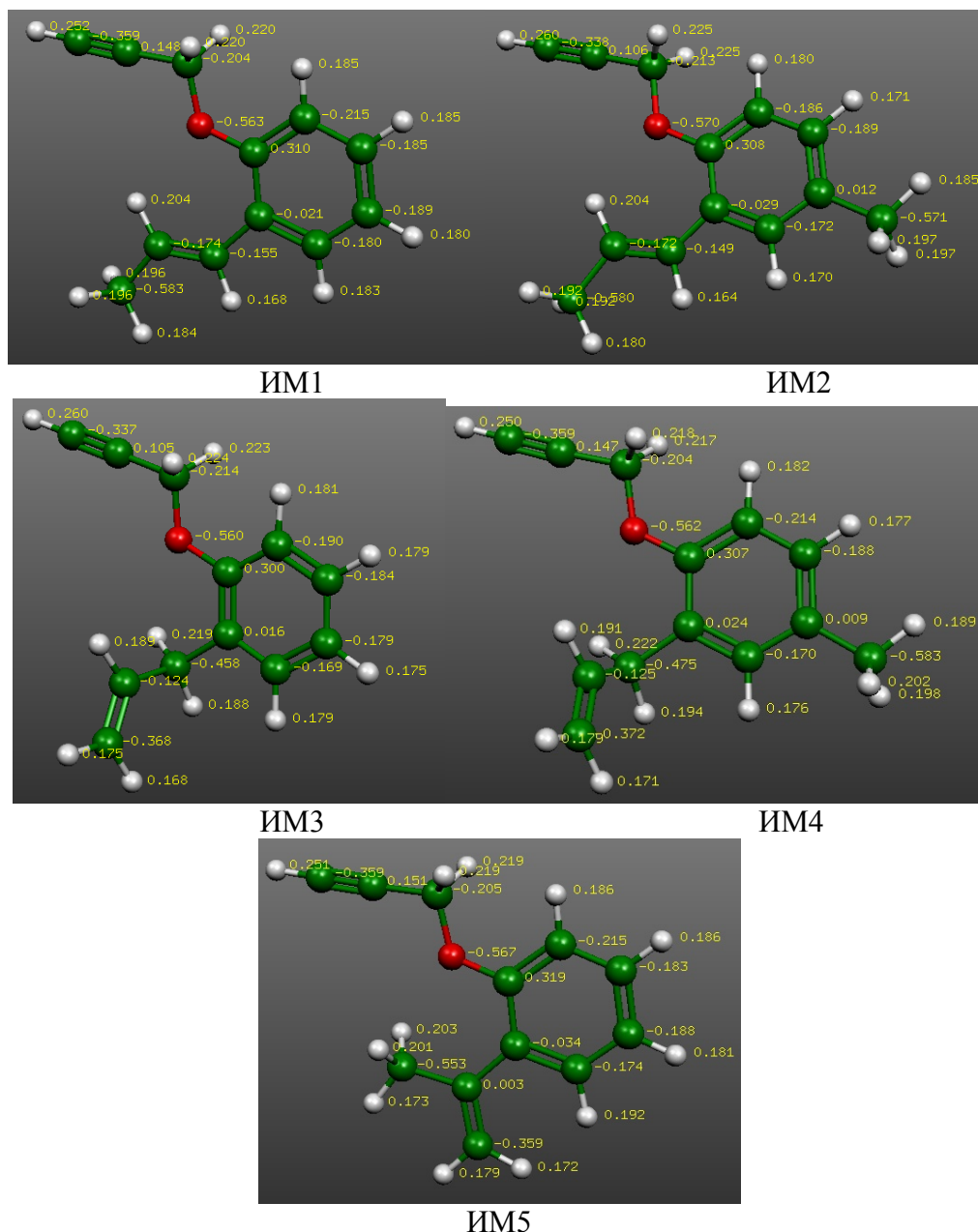
Файл .inp	Продолжение файла .inp	Продолжение файла .inp
! Compute Properties B3LYP/6-21G(d) \$CONTRL COORD=UNIQUE ICHARG=0 MAXIT=50 MULT=1 PLTORB=.TRUE. RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF UNITS=ANGS \$END \$DFT DFTTYP=B3LYP METHOD=GRID \$END \$BASIS GBASIS=N21 NDFUNC=1	NGAUSS=6 POLAR=COMMON \$END \$SCF DAMP=.false. DEM=.false. DIIS=.false. DIRSCF=.true. EXTRAP=.true. NPRESS(1)=1,9999,1,9999 RSTRCT=.false. SHIFT=.false. SOSCF=.true. \$END \$STATPT METHOD=QA NSTEP=50 OPTTOL=0.001	\$END \$SOLVNT IEF=3 SOLVNT=H2O \$END \$FORCE TEMP=298.15 \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$SYSTEM MWORDS=10 \$END \$DATA

Второй этап исследования состоял в анализе величин ККП смешанных моментов, высчитанных в программе STATISTICA 7.0 так, что ККП r_j^k , выражаемые в долях от единицы, дадут возможность судить о вкладе расчетного молекулярного параметра ингибитора в его защитный эффект модельного образца указанной марки стали [Сикачина 2015б]. Были построены КК между защитным эффектом серии ингибиторов (добавляемых в коррозионную среду в концентрации 10 и 50 мг/л) и следующими дескрипторами, вычисленными указанными (табл. 2) расчетными

Сикачина А. А. Коэффициенты корреляции по Пирсону как характеристика ингибиторной активности производных орто-алкенилфенолов в водно-солевой среде с развивающимися десульфатирующими бактериями

методами: заряды на гетероатомах по Малликену, значения энергий граничных орбиталей, дипольным моментом [Там же].

Полученные величины парциальных эффективных зарядов (by Mulliken) представлены на рисунке:



Сферы зеленого цвета – атомы углерода, красного цвета – кислорода, белого цвета – водорода

Отображение зарядов на атомах исследуемых соединений в 3D-представлении Molekel 4.3

Полученные величины энергии граничных орбиталей и дипольного момента представлены в таблице 3.

Таблица 3

Отображение энергии граничных орбиталей и дипольного момента при помощи Molekel 4.3

Код ингибитора	$E_{\text{ВЗМО}}$, а.е.э.	$E_{\text{НСМО}}$, а.е.э.	μ , D
ИМ1	-0,197	-0,016	1,466
ИМ2	-0,195	-0,008	1,324
ИМ3	-0,220	0,014	1,480
ИМ4	-0,203	0,005	1,343
ИМ5	-0,200	-0,023	1,782

Полученные величины ККП смешанных моментов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Величины ККП смешанных моментов, сгенерированных STATISTICA 7.0

Защитный эффект, %	ККП «структура молекулы-антикоррозионные свойства», доли от единицы В концентрации 10 мг/л								
Z	$\Sigma_{\text{д.с.}} Q_C$	$\pi.\pi. Q_C$	$\Sigma_6 Q_C$	ωQ_C	$\Sigma_{\text{т.с.}} Q_C$	Q_O	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	μ
	0.99	-0.12	-0.09	0.71	0.01	-0.82	0.81	-0.90	0.31
Защитный эффект, %	ККП «структура молекулы-антикоррозионные свойства», доли от единицы В концентрации 50 мг/л								
Z	0.99	-0.10	-0.05	0.72	0.05	-0.80	0.83	-0.90	0.28

Представленное на рисунке распределение зарядов является в целом сходным между ИМ1...ИМ5. В случае ИМ 2 и ИМ 4 заряд $\pi.\pi. Q_C$ является практически нулевым, что связано с влиянием метильной группы, которая в этих ИМ появляется. В частности, это же дает самые маленькие величины μ у этих ИМ (у ИМ 1 и ИМ 2 радикал пропен-1-ил сопряжен с бензольным кольцом, что дает самый малый μ ; этот же эффект сильно уменьшает $\Sigma_{\text{д.с.}} Q_C$ в этих ИМ, а также в ИМ 5). Определенную роль в появлении именно такого μ играет метильный радикал. Атомы кислорода имеют сильный отрицательный заряд, но неподеленная 2s-электронная плотность имеет +M-эффект по отношению к ароматическому кольцу, поэтому его вклад в ингибирование коррозии сомнителен (см. ниже).

$E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$ в целом довольно обычны исходя из обзора публикаций. $E_{\text{НСМО}}$, согласно многим исследованиям, и в частности С.А. Терюшевой [2011], должна быть при примененном уровне теории положительна, но только в ИМ3 и ИМ4 это реализуется. По-видимому, последнее связано с отсутствием сопряжения двойной связи с ароматическим кольцом. В ИМ2 радикал метил в пара-положении бензольного кольца сильно повышает величину μ , но он играет меньшую роль, поскольку при расчете ab initio $E_{\text{НСМО}}$ должна быть положительна.

При анализе величин ККП выявляется, что наличествует довольно много высоких положительных величин. Также выявляется практически полная схожесть величин ККП в указанных выше концентрациях, что говорит о независимости ингибирующего (и биоцидного, играющего не меньшую роль в достижении крайне высокого защитного эффекта) действия от числа молекул в объеме раствора. Благодаря наличию двойной связи осуществляется сильный вклад ее в защитный эффект ИМ, поскольку двойная связь способна стимулировать хемосорбцию соединения на металле [Терюшева 2011; Сикачина 2014]

ККП вида « $Z-E_{\text{взмо}}$ » и « $Z-E_{\text{нсмo}}$ » по модулю самые высокие среди всех, что говорит о большей зависимости эффекта применения серии производных алкенилфенолов, добавляемых в коррозионную среду, преимущественно именно от них. Анализ ККП указывает, что при повышении $E_{\text{взмо}}$ (понижении первого потенциала ионизации) защитный эффект должен увеличиваться, поскольку возрастание донорных свойств ИМ влечет за собой все большую склонность к адсорбции такового на поверхности металла. Анализ ККП указывает, что при повышении $E_{\text{нсмo}}$ защитный эффект снижается, поскольку сродство к электрону повышается также, и снижение донорных свойств ИМ влечет за собой все меньшую склонность к адсорбции ИМ на поверхности металла.

Атом углерода с зарядом ${}_3Q_C$ способствует электросорбции ИМ на поверхности металла, поскольку, согласно данным рисунка, он несет высокий положительный заряд, в то время как обеднение атома кислорода электронной плотностью делает невозможным вклад заряда Q_O в ингибирование коррозии (увеличение защитного эффекта). Поэтому соответствующий ККП равен $-0,82$. Приток $2s$ -электронной плотности от атома кислорода в бензольное кольцо придает вклад заряда Σ_6Q_C равную $-0,09$, то есть наряду с ${}_{\text{п.п.}}Q_C$, Σ_6Q_C является нейтральным в смысле вклада в ингибирование микробиологической коррозии, в то время как последний вносит вклад в ингибирование коррозии. То же можно сказать относительно ${}_{\text{п.п.}}Q_C$.

Таким же образом является нейтральной тройная связь, где величина ККП равна $0,01$. Сравнивая ККП вида «защитный эффект- $\Sigma_{\text{т.с.}}Q_C$ » и ККП вида «защитный эффект- Σ_6Q_C », можно сказать о нейтральности, но тройная связь более нуклеофильна, и ККП вида «защитный эффект- $\Sigma_{\text{т.с.}}Q_C$ » неотрицателен.

Очевидно, что методика вычисления ККП оправдывает себя при характеристике скорости коррозии, ингибируемой производными *o*-алкенилфенола. Об этом говорит в первую очередь то, что наблюдается большое количество положительных и крупных величин (что закономерно, поскольку скорость коррозии в присутствии их в водно-солевой среде с десульфатирующими бактериями как ингибиторов очень резко снижается), несмотря на то что такие ККП, как «защитный эффект- Q_O » и «защитный эффект- $E_{\text{взмо}}$ », взаимно исключают действие друг друга, имея взаимно обратные величины.

Библиографический список

Аскарова Г.М. Функциональнозамещенные производные алкенилфенолов в качестве ингибиторов коррозии стали СТ.3 / Г. М. Аскарова, М.Р. Байрамов, М.А. Агаева, Г.М. Мехтиева, С.Г. Алиева // Молодой ученый. 2015. №9. С. 70–71.

Сикачина А.А. Моделирование ингибирующих свойств уреидов и ацетилидов в отношении коррозии стали / А.А. Сикачина, Г.С. Белоглазов, С.М. Белоглазов // XII Международная научная конференция. Калининград, 2014. Ч. 1. С. 126–130

Сикачина А.А. Комплексоны-полиаминополикарбоновые кислоты: квантовохимическое и статистическое исследование молекул и их серий // Естественные и технические науки. 2015. № 6. С. 120–126

Сикачина А.А. Краткие материалы по конкретному аспекту исследования ингибиторной активности органических соединений // Тезисы докладов 69-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2015». г. Москва, Россия. 2015б. Т. 2. С. 235

Терюшева С.А. Исследование производных гидрохинона и 1,4-бензохинона как ингибиторов коррозии, наводороживания стали и биоцидов на СРБ: дис. ... канд. хим. наук. Калининград, 2011. 221 с.

