

УДК 544.653.2

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

**THE COEFFICIENTS OF PEARSON CORRELATION AS A FEATURE  
IN HIBITORY ACTIVITY OF DERIVATIVES OF ORTHO-ALKENYLPHENOL  
IN WATER-SALT ENVIRONMENT WITH DEVELOPING DESULFATORING  
BACTERIA**

**Сикачина Андрей Анатольевич,**  
аспирант, e-mail: [sikachina@list.ru](mailto:sikachina@list.ru)  
**Sikachina Andrey A.,**  
postgraduate student

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта, 238750, Россия, г. Калининград, ул. Университетская, 2  
Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad-sity, 238750, Russian Federation, 2 Universitetskaya str.,

**Аннотация.** В публикуемой статье показана и проанализирована возможность взаимосвязи квантово-химических дескрипторов молекулы и 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.

**Abstract.** The article shows and analyzes the possibility of the relationship and quantum-chemical descriptors of molecules and the corrosion rate of steel St3, expressed as a percentage of the protective effect of microbiological corrosion in water-salt medium with culture desulfator-ing bacteria, which depends in particular on the adsorption properties of molecules, adsorbing on the metal surface.

**Ключевые слова:** алкенилфенолы; микробиологическая коррозия; десульфатирующие бактерии; сталь Ст3; индексы реакционной способности; коэффициенты корреляции; *Ab Initio*; эффективные заряды; дипольный момент; энергии граничных орбиталей

**Keywords:** alkenylphenol; microbiological corrosion; desulfating bacteria; steel St3; indices of reactivity; coefficients of correlation; *Ab Initio*; effective charges; dipole moment; energies of boundary orbitals

**Список принятых авторских сокращений<sup>1</sup>**

$\Sigma_{\text{д.с.}}Q_{\text{C}}$  - суммарный заряд атомов углерода, образующих двойную связь  
 $\Sigma_{\text{п.п.}}Q_{\text{C}}$  - заряд атома углерода, образующего параллельное положение бензольного кольца  
 $\Sigma_6Q_{\text{C}}$  - суммарный заряд атомов углерода, образующих ароматическое кольцо  
 $\Sigma_3Q_{\text{C}}$  - заряд атома углерода ароматического кольца, образующего связь C-O  
 $\Sigma_{\text{т.с.}}Q_{\text{C}}$  - суммарный заряд атомов углерода, образующих тройную связь  
 $Q_{\text{O}}$  - заряд атома кислорода  
ИМ – исследуемая молекула  
ККП – коэффициент корреляции Пирсона  
**Введение**

Систематизация данных об ингибирующем действии различных молекул позволила многим ученым (Белоглазов [2, 3], Колотыркин [4], Антропов [1] и пр.) выявить многие закономерности структуры соединения, которые придают ему свойства, ингибирующие коррозию металла. Прежде всего такое свойство зависит от наличия в структуре молекул гетероатомов, поскольку несение свободных электронных пар позволяет таким соединениям донировать электронную плотность на незаполненные d-подуровни металла, давая поверхностные комплексы, в той или иной мере тормозящие катодную и анодную реакцию любого вида электрохимической коррозии. Как следствие, должно наблюдаться снижение скорости коррозии. В приводимом исследовании такие гетероатомы — это азот, кислород, причем первый обладает меньшей электроотрицательностью, что в работах [7-9] расценивается как способствующий признак.

<sup>1</sup> Все остальные встречающиеся сокращения общеприняты

Таблица 1. Задание GAMESS для проведения оптимизации геометрии

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

Таблица 2. Задание GAMESS для проведения собственно расчета в одной точке

Файл .inp	Продолжение файла .inp	Продолжение файла .inp
<pre> ! Compute Properties B3LYP/6-21G(d) \$CTRL 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 </pre>	<pre> NGAUSS=6 POLAR=COMMON \$END \$SCF DAMP=.false. DEM=.false. DIIS=.false. DIRSCF=.true. EXTRAP=.true. NPREO(1)=1,9999,1,9999 RSTRCT=.false. SHIFT=.false. SOSCF=.true. \$END \$STATPT METHOD=QA NSTEP=50 OPTTOL=0.001 </pre>	<pre> \$END \$SOLVNT IEF=3 SOLVNT=H2O \$END \$FORCE TEMP=298.15 \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$SYSTEM MWORDS=10 \$END \$DATA </pre>

### Цель исследования

В тему публикации выносятся 2 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 экспериментального исследования

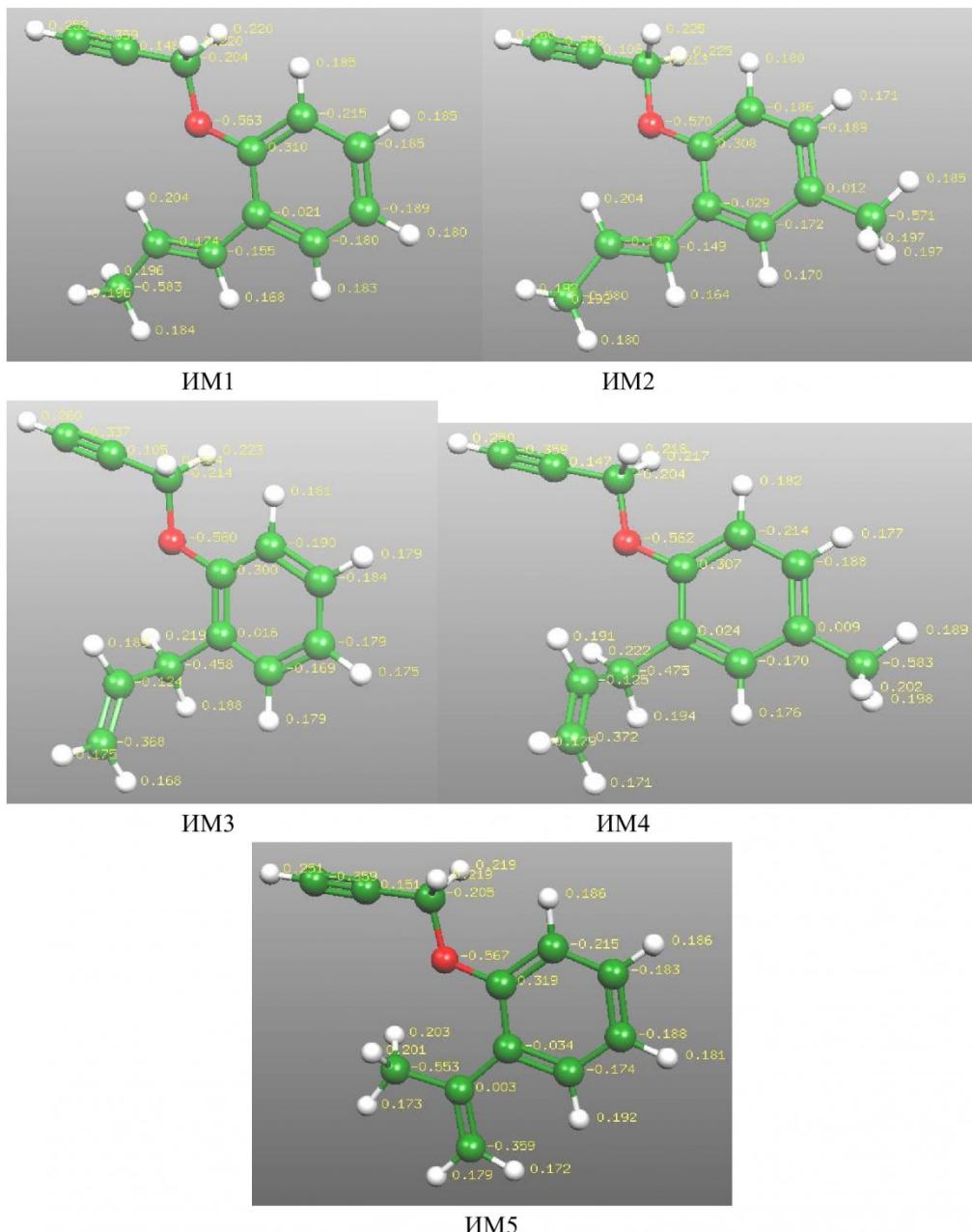
ИМ имели защитные эффекты при микробиологической коррозии в водно-солевой среде с культурой десульфатирующих бактерий, вычисленные по известным методикам, и представленные в [9].

Первый этап исследования — это численный эксперимент для расчета квантовохимических

дескрипторов электронной структуры (индексов реакционной способности), который был проведен в программе WinGAMESS-2011 силами средств визуализации входной структуры (расширение .inp) программного комплекса CambridgeSoft 2013 и выходных данных (расширение .out) по программе Molekel 4.3 [6]. Входной файл, сгенерированный с целью оптимизации геометрии входной структуры, выглядел следующим образом (здесь и в дальнейших таблицах координаты атомов опускаются) (табл. 1).

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

Второй этап исследования состоял в анализе величин ККП смешанных моментов, полученных в программе STATISTICA 7.0 так, что ККП, выражаемые в долях от единицы, дадут возможность



Условные знаки: сферы зеленого цвета – атомы углерода, красного цвета – кислорода, белого цвета – водорода

*Рис. 1. Отображение зарядов на атомах исследуемых соединений в 3D-представлении Molekul 4.3*

судить о вкладе расчетного молекулярного параметра ингибитора в его защитный эффект модельного образца [5] указанной марки стали. Были построены ККП между защитным эффектом серии ингибиторов (добавляемых в коррозионную среду в концентрации 10 и 50 мг/л) и следующими дескрипторами, вычисленными указанными (табл. 2) расчетными методами: заряды на гетероатомах по Малликену, значения энергий граничных орбиталей, дипольным моментом [2].

## Результаты и обсуждение

Полученные величины парциальных эффективных зарядов (by Mulliken) представлены на рис. 1:

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

Полученные величины ККП смешанных моментов представлены в табл. 4.

Представленное на рис. 1 распределение зарядов является в целом сходным между ИМ1...ИМ5. В случае ИМ 2 и ИМ 4 заряд  $_{\text{п.п.}}Q_C$  является практически нулевым, что связано с влиянием метильной группы, которая в этих ИМ появляется. В частности, это же дает самые маленькие величины  $\mu$  у этих ИМ (у ИМ 1 и ИМ 2 радикал пропен-1-ил сопряжен с бензольным кольцом, что дает самый малый  $\mu$ ; 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  $\mu$  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 ингибиование коррозии сомнителен (см. ниже).

$E_{\text{взмо}}$  и  $E_{\text{HСМО}}$  в целом довольно обычны исходя из обзора публикаций.  $E_{\text{HСМО}}$ , согласно многим публикациям, и, в частности, [8], 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  $\mu$ , но он играет меньшую роль, поскольку при расчете ab initio  $E_{\text{HСМО}}$  должна быть положительна.

При анализе величин ККП, выявляется, что существует 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 [2, 8].

ККП вида « $Z-E_{\text{взмо}}$ » и « $Z-E_{\text{HСМО}}$ » 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, по-

скольку возрастание донорных свойств ИМ влечет за собой все большую склонность к адсорбции такового на поверхности металла.

Анализ ККП указывает, что при повышении  $E_{\text{HСМО}}$  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  $zQ_C$  способствует электросорбции ИМ на поверхности металла, поскольку, согласно данным рис. 1, он несет высокий положительный заряд, в то время, как обеднение атома кислорода электронной плотностью делает невозможным вклад заряда  $Q_O$  в ингибиование коррозии (увеличение защитного эффекта). Поэтому соответствующий ККП равен -0,82. Приток 2s-электронной плотности от атома кислорода в бензольное кольцо придает вклад заряда  $\Sigma_b Q_C$  равную -0,09, т.е. наряду с  $n.p.Q_C$ ,  $\Sigma_b Q_C$  является нейтральным в смысле вклада в ингибиование микробиологической коррозии, в то время, как в работе [3, 4] последний вносит вклад в ингибиование коррозии. То же можно сказать относительно  $n.p.Q_C$ .

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

#### Выводы

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 закономер-

Таблица 3. Отображение энергии граничных орбиталей и дипольного момента при помощи Molekel 4.3

Код ингибитора	$E_{\text{взмо}}$ , а.е.э.	$E_{\text{HСМО}}$ , а.е.э.	$\mu$ , 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

Таблица 4. Величины ККП смешанных моментов, сгенерированных STATISTICA 7.0

Заданный эффект, %	ККП «структура молекулы-антикоррозионные свойства», доли от единицы В концентрации 10 мг/л								
Z	$\Sigma_{d.c}Q_C$	$n.p.Q_C$	$\Sigma_b Q_C$	$zQ_C$	$\Sigma_{t.c}Q_C$	$Q_O$	$E_{\text{взмо}}$	$E_{\text{HСМО}}$	$\mu$
	0.99	-0.12	-0.09	0.71	0.01	-0.82	0.81	-0.90	0.31
Заданный 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

но, 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- $Q_0$ » и «защитный эффект- $E_{взмо}$ » взаимно исключают действие друг друга, имея взаимно обратные величины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. -технол. спец. вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. - 519 с., ил.
2. Белоглазов С.М. Распределение в стали водорода, поглощенного при катодной обработке в кислоте, его влияние на микротвердость // ФММ. 1963. Т. 15. С. 885—889.
3. Белоглазов С.М., Балвочене И.И. Наводороживание приповерхностных слоёв стали // ФХММ. 1987. Т. 23, №4. С. 113—115.
4. Колотыркин Я.М. Коррозионная усталость металлов.: Тр. I сов.-англ. семинара .— Киев: Наук, думка, 1983. 372 с.
5. Сикачина А. А. Моделирование ингибирующих свойств уреидов и ацетилидов в отношении коррозии стали [Текст] / А. А. Сикачина, Г. С. Белоглазов, С. М. Белоглазов // XII Международная научная конференция. - Калининград, 2014. - Ч. 1. - С. 126-130
6. Сикачина А.А. Комплексоны-полиаминополикарбоновые кислоты: квантовохимическое и статистическое исследование молекул и их серий // Естественные и технические науки. —2015 — № 6 —С. 120-126
7. 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 – 2015 – Том 2 – с. 235
8. Терюшева С.А. Исследование производных гидрохинона и 1,4-бензохинона как ингибиторов коррозии, наводороживания стали и биоцидов на СРБ : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.03 / Терюшева Светлана Александровна; - Калининград, 2011.- 221 с.: ил.
9. Функциональнозамещенные производные алкенилфенолов в качестве ингибиторов коррозии стали Ст3 [Текст] / Г. М. Аскарова [и др.] // Молодой ученый. — 2015. — №9. — С. 70-71.

## REFERENCES

1. Antropov L.I. Teoreticheskaja jelektrohimija: Ucheb. dlja him. -tehnolog. spec. vuzov. - 4-e izd., pererab. i dop. - M.: Vyssh. shk., 1984. - 519 s., il.
2. Beloglazov S.M. Raspredelenie v stali vodoroda, pogloshchennogo pri katodnoj ob-rabotke v kislote, ego vlijanie na mikrотverdost' // FMM. 1963. T. 15. S. 885—889.
3. Beloglazov S.M., Balvochene I.I. Navodorozhivanie pripoverhnostnyh slojov stali // FHMM. 1987. T. 23, №4. s. 113—115.
4. Kolotyrkin Ja.M. Korrozionnaja ustalost' metallov.: Tr. I sov.-angl. seminara .— Kiev: Nauk, dumka, 1983. 372 s.
5. Sikachina A. A. Modelirovanie ingibirujushhih svojstv ureidov i acetilidov v otnoshenii korrozii stali [Tekst] / A. A. Sikachina, G. S. Beloglazov, S. M. Beloglazov // XII Mezhdunarodnaja nauchnaja konferencija. - Kaliningrad, 2014. - Ch. 1. - S. 126-130
6. Sikachina A.A. Kompleksony-poliaminopolikarbonovye kisloty: kvantovohimi-cheskoe i statisticheskoe issledovanie molekul i ih serij // Estestvennye i tehnicheskie nauki. —2015 — № 6 —s. 120-126
7. Sikachina A.A. Kratkie materialy po konkretnomu aspektu issledovanija ingibi-tornoj aktivnosti organicheskikh soedinenij // Tezisy dokladov 69-oj Mezhduna-rodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii «Neft' i gaz - 2015» - g. Moskva, Rossija – 2015 – Tom 2 – s. 235
8. Terjusheva S.A. Issledovanie proizvodnyh gidrohinona i 1,4-benzohinona kak ingibitorov korrozii, navodorozhivaniya stali i biocidov na SRB : dissertacija ... kandidata himicheskikh nauk : 05.17.03 / Terjusheva Svetlana Aleksandrovna; - Kaliningrad, 2011.- 221 s.: il.
9. Funkcional'nozameshennye proizvodnye alkenilfenolov v kachestve ingibitorov korrozii stali St3 [Tekst] / G. M. Askarova [i dr.] // Molodoj uchenyj. — 2015. — №9. — S. 70-71.