

УДК 543.42:620.197.3

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНА В ПРИСУТСТВИИ СРБ<sup>1</sup>

© 2011 Г.С. Белоглазов<sup>2</sup>, С.А. Терюшева<sup>3</sup>, С.М. Белоглазов<sup>4</sup>

Приведены результаты квантово-химических расчетов изолированных молекул — производных 1,4-бензохинона, выполненных ограниченным методом Хартри-Фока (RHF) по программе Gaussian 94 в базисе 3-21G. Рассчитаны коэффициенты корреляции между экспериментально определенными эффективностями этих соединений в роли ингибиторов коррозии и наводороживания стали Ст3 в средах, содержащих СРБ, и квантово-химическими характеристиками (КХХ) этих молекул.

**Ключевые слова:** квантовая химия, моделирование, корреляция, органические ингибиторы, коррозия металлов, сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), ВЗМО, НСМО, заряд, дипольный момент.

С целью торможения коррозионных процессов на поверхности стали и абсорбции ей катодного водорода в среду вводят органические соединения (ОС) в роли ингибиторов коррозии [1; 2].

Экспериментальное определение эффективности ингибирующего коррозию действия (ЭИКД) ОС определяли гравиметрически по измерениям, выполненным в коррозионной среде с СРБ [3]. Образцы  $50 \times 20 \times 15$  мм<sup>3</sup> из листовой стали Ст3 (эта сталь является весьма распространенной в конструкциях, эксплуатирующихся в средах с присутствующими микроорганизмами) шлифовали микронной шкуркой, обезжиривали этанолом, облучали УФ и экспонировали 170 ч в водно-солевой среде, инокулированной СРБ вида *Desulfovibrio desulfuricans* (накопительную культуру создавали предварительно на основе природных микроорганизмов, выделенных многократным пересевом на селективной питательной среде Постгейта "Б")

<sup>1</sup>Исследование поддержано грантом ведомственной программы Министерства образования и науки РФ (проект АВИЦП № 3341, 10854). Результаты работы представлены на конференции "Математическая физика и ее приложения".

<sup>2</sup>Белоглазов Георгий Сергеевич (drgeorge59s@gmail.com), кафедра физики университета Додома, Объединенная Республика Танзания, Додома, 259.

<sup>3</sup>Терюшева Светлана Александровна (sterjushcheva@mail.ru), кафедра технологии материалов и судоремонта Балтийской государственной академии рыбопромышленного флота, 236029, Российская Федерация, г. Калининград, ул. Молодежная, 6.

<sup>4</sup>Белоглазов Сергей Михайлович, кафедра химии Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта, 236041, Российская Федерация, г. Калининград, ул. Александра Невского, 14.

проб, которые были отобраны из ручья "Парковый" (Калининград). За это время происходит завершение жизненного цикла популяции СРБ рода *Desulfovibrio* в ограниченном объеме герметично закрытого сосуда. Абсорбированный сталью водород определяли сразу после коррозии 170 ч в среде с накопленными в ней метаболитами СРБ ( $H_2S$  и карбоновые кислоты), содержащей как ОС с предполагаемой ингибиторной и биоцидной активностью, так и без ОС в коррозионной среде. Определение абсорбированного сталью водорода проводили анодным растворением, что позволяет определить послойную концентрацию водорода в приповерхностных слоях образца при их растворении и концентрационные профили водорода в стали [4–7].

Данные по эффективности ингибирующего действия исследованных ОС приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Ингибиторная активность ОС производных 1,4-бензохинона

	Защитный эффект:					
	При коррозии $Z_k$ , %			При наводороживании $Z_h$ , %		
Концентрация, мМоль·л <sup>-1</sup>	1	2	5	1	2	5
ОС6	61	70	92	30	32	33
ОС7	52	70	83	19	26	29
ОС8	37	55	70	17	21	28
ОС9	9	26	42	3	6	16
ОС10	33	46	67	9	13	22
ОС11	34	53	66	9	20	28

Таблица 2

## Коэффициент снижения числа клеток СРБ производными 1,4-бензохинона

Концентрация, мМоль·л <sup>-1</sup>	n, %		
	1	2	5
ОС6	84	84	85
ОС7	74	77	79
ОС8	66	68	71
ОС9	29	42	54
ОС10	47	61	63
ОС11	56	64	66

В течение экспозиции определяли рН (см. рис. 1), концентрацию биогенного  $H_2S$  в среде (рис. 2), численность бактерий (в фазовом контрасте под микроскопом БИОЛАМ "ЛОМО" в камере Горяева) и электродный потенциал стали  $\varphi$  (рис. 3).

Исследовано также биоцидное действие 1,4-бензохинонов в концентрациях 1, 2 и 5 мМоль/л (подавление ОС жизнедеятельности СРБ). Исследованные ОС в локализованной донорно-акцепторной связи "металл-ингибитор" выступают в качестве доноров электронов, а металлические ионы – в роли акцепторов. Наличие ингибиторов-доноров на межфазной границе тормозит анодный процесс ионизации металла [1; 2].

В сериях измерений, проведенных в присутствии ОС, снижение концентрации сероводорода происходит более резко, чем в контрольной серии (и оно существенно при больших концентрациях ОС).

Данные, приведенные в табл. 2, 3 и на рис. 1, 2, показывают, что исследованные ОС эффективно подавляют метаболические процессы в клетках СРБ (т. е. рН в результате введения ОС снижается медленнее). Чем быстрее развивается культура, тем заметнее изменяется потенциал  $\varphi$  железа. На  $\varphi$  стали существенно влияет концентрация сероводорода (формы его существования в среде определяются величиной рН).

Таблица 3

**Степень подавления СРБ производными 1,4-бензохинона**

Концентрация, мМоль·л <sup>-1</sup>	S, %		
	1	2	5
ОС6	46	50	57
ОС7	44	48	54
ОС8	41	46	51
ОС9	23	24	27
ОС10	23	34	36
ОС11	33	39	45

Величина  $\Delta E$ , фигурирующая в табл. 4 и 5, представляет собой разность энергий граничных орбиталей:  $\Delta E = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$ .

Таблица 4

**Значения КХХ молекул производных 1,4-бензохинона, рассчитанных методом МПДП и ограниченным методом Хартри-Фока (RHF)**

ОС	Заряд на атоме O,  e	Сумма $\sum_{i=1}^6 Q(C_i)$ ,  e	E (ВЗМО), а. е. э.	E (НСМО), а. е. э.	$\Delta E$ , а. е. э.	Дипольный момент молекулы, Д
<b>МПДП</b>						
ОС6	-0,302	0,018	-0,403	-0,056	0,347	0,000
ОС7	-0,271	0,172	-0,396	-0,072	0,324	0,429
ОС8	-0,269	0,184	-0,405	-0,073	0,332	0,000
ОС9	-0,255	0,218	-0,401	-0,079	0,322	0,253
ОС10	-0,242	0,249	-0,403	-0,085	0,318	0,000
ОС11	-0,231	0,554	-0,415	-0,093	0,322	0,000
<b>RHF</b>						
ОС6	-0,203	0,080	-0,307	0,145	0,452	0,000
ОС7	-0,189	0,110	-0,281	0,127	0,408	2,044
ОС8	-0,188	0,114	-0,298	0,125	0,423	0,000
ОС9	-0,183	0,121	-0,287	0,118	0,405	1,063
ОС10	-0,179	0,124	-0,292	0,111	0,403	0,000
ОС11	-0,144	0,578	-0,348	0,078	0,426	0,000

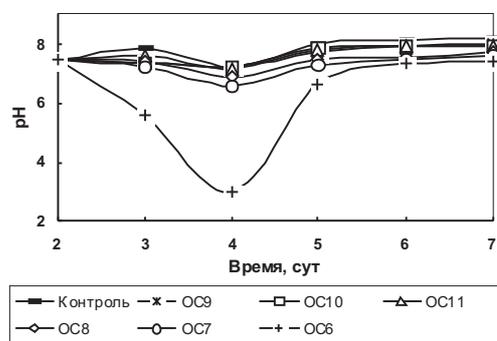


Рис. 1. Изменение во времени pH коррозионной среды в присутствии производных 1,4-бензохинона в концентрации 5 мМоль·л<sup>-1</sup>

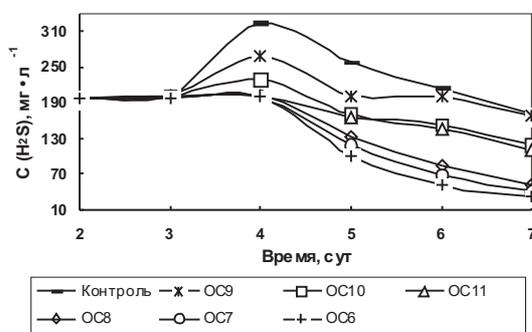


Рис. 2. Изменение концентрации H<sub>2</sub>S во времени при СРБ-иницированной коррозии в присутствии производных 1,4-бензохинона в концентрации 5 мМоль·л<sup>-1</sup>

Результаты квантово-химического моделирования свойств молекул ингибиторов приведены в табл. 4 и 5. Коэффициенты корреляции (табл. 5) между величинами  $\Delta E$  оптимизированных молекул производных 1,4-бензохинона и защитным эффектом при наводороживании стали 74...87 % (по методу МПДП) и 75...77 % (по методу RHF) отражают электрохимический механизм коррозии.

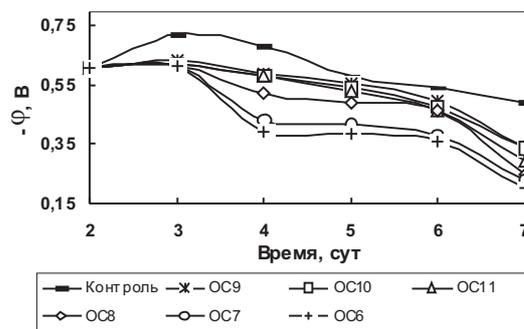


Рис. 3. Изменение во времени электродного потенциала образцов из стали Ст3 в коррозионной среде с СРБ в присутствии производных 1,4-бензохинона в концентрации 5 мМоль·л<sup>-1</sup>

Таблица 5

Коэффициенты корреляции ( $r_z$ ,  $r_h$ ) эффективностей ингибирующего СРБ-иницированную коррозию  $Z_k$  и наводороживание  $Z_h$  действия с КХХ оптимизированных молекул производных 1,4-бензохинона, полученных методами МПДП и РНФ

ОС	$Z_k$ в присутствии ОС в концентрации, мМоль·л <sup>-1</sup>			$Z_h$ в присутствии ОС в концентрации, мМоль·л <sup>-1</sup>		
	1	2	5	1	2	5
	ЭИКД, %			ЭИНД, %		
ОС 6	61	70	92	30	32	33
ОС 7	52	70	83	19	26	29
ОС 8	37	55	70	17	21	28
ОС 9	9	26	42	3	6	16
ОС 10	33	46	67	9	13	22
ОС 11	34	53	67	9	20	28
<b>МПДП</b>						
	$r_z$ , %			$r_h$ , %		
Е (ВЗМО)	16	12	14	23	—	-14
Е (НСМО)	63	54	61	85	64	50
$\Delta E$	66	57	64	87	74	68
$\sum_{i=1}^6 Q(C_i)$	-42	-31	-41	-64	-36	-20
Дипольный момент	—	—	—	-11	—	-22
Заряд на атоме О	-65	-57	-63	-87	-67	-54
<b>РНФ</b>						
	$r_z$ , %			$r_h$ , %		
Е (ВЗМО)	—	—	—	—	-19	-34
Е (НСМО)	47	37	45	69	42	26
$\Delta E$	64	57	63	77	75	76
$\sum_{i=1}^6 Q(C_i)$	-16	—	-15	-35	—	—
Дипольный момент	—	—	—	—	—	-17
Заряд на атоме О	-41	-30	-38	-61	-34	-18

## Литература

- [1] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- [2] Экологические основы защиты от биоповреждений / под ред. В.Б. Ильичева. М.: Наука, 1985. 264 с.
- [3] Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.
- [4] Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 410 с.
- [5] Белоглазов С.М. Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием: монография. Калининград: Изд-во КГУ, 2004. 321 с.

- [6] Beloglazov G.S. Modelling of adsorption of molecules of organic substances acting as inhibitors of corrosion and hydrogen absorption by metals using quantum chemistry // *Mathematical Physics and its Applications*. 2nd International Conf. Samara, 2010. P. 350–351.
- [7] Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М. Экспериментальное и квантово-химическое исследование адсорбции и защитного действия ингибиторов коррозии и наводороживания металлов // *Инновации в науке и образовании —2010: тез. докл. междунар. науч. конф.* Калининград, 2010. С. 297–299.

Поступила в редакцию 18/I/2011;  
в окончательном варианте — 1/IV/2011.

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE  
MECHANISM OF ACTION OF INHIBITORS OF  
CORROSION AND HYDROGEN ABSORPTION OF STEEL  
AT PRESENCE OF SRB (BASED ON 1,4-QUINONE  
DERIVATIVES)**

© 2011 G.S. Beloglazov<sup>5</sup>, S.A. Teryusheva<sup>6</sup>, S.M. Beloglazov<sup>7</sup>

The results of quantum chemical computations of isolated molecules (derivatives of 1,4-quinone) performed by using restricted Hartree-Fock (RHF) method with the aid of Gaussian94 software in 3-21G basis set, are reported. Correlation coefficients between quantum chemical characteristics (QCC) of the molecules of inhibitors of corrosion and hydrogen absorption of steel St3 and experimentally measured efficiencies of such species as the inhibitors in SRB-containing media, have been calculated.

**Key words:** quantum chemistry, modelling, correlation, organic inhibitor, metallic corrosion, VZMO, NSMO, charge, dipole moment.

Paper received 18/I/2011.  
Paper accepted 1/IV/2011.

---

<sup>5</sup>Beloglazov Georgiy Sergeevich ([drgeorge59s@gmail.com](mailto:drgeorge59s@gmail.com)), the Dept. of Physics, University of Dodoma, United Republic of Tanzania, Dodoma, P.O. Box 259.

<sup>6</sup>Teryusheva Svetlana Alexandrovna ([sterjushева@mail.ru](mailto:sterjushева@mail.ru)), the Dept. of Technology of Materials and Shipbuilding, Baltic State Fishing Fleet Academy, Kaliningrad, 236029, Russian Federation.

<sup>7</sup>Beloglazov Sergey Mihailovich, the Dept. of Chemistry, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation.