

# СИНТЕЗ, ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ И БИОЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛАЗЕПИНА

Високий науковий рівень дослідження роботи чл. НТШ ім. Т.Г. Шевченка  
 А.М. Демченко, К.Г. Назаренко, А.П. Макей, С.В. Приходько,  
 ЗАГАЛЬНИЙ ВІДДІЛ І.Н. Курмаєва, А.П. Третяк  
 Черниговський державний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка, Україна  
 Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Поступило в Редакцію 19 февраля 2003 г.; после исправления в марте 2004 г.

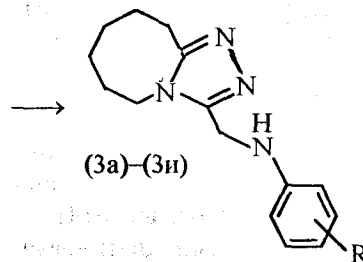
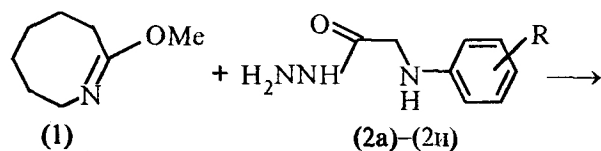
*Исследовано влияние синтезированных N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепин-3-илметил)аминов на коррозию стали 45 в кислой среде и их биоцидное действие на сульфатредуцирующие бактерии накопительных культур.*

Среди органических азотсодержащих гетероциклических соединений имеются ингибиторы кислотной коррозии стали [1] и биоциды [2, 3]. Нами предпринята попытка синтеза веществ, обладающих такими свойствами в комплексе. Это открывает новые возможности при создании ингибирующих композиций, лакокрасочных материалов, защитных составов для металлов, эксплуатируемых в условиях действия нескольких коррозионных факторов.

Цель настоящей работы – изучить ингибирующую активность N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепин-3-илметил)аминов в кислой хлоридной среде, а также оценить биоцидное действие этих соединений на сульфатредуцирующие бактерии, являющиеся основным фактором микробноиндуцируемой коррозии.

## Експериментальна части

N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепин-3-илметил)амины (3a)–(3n) получены путем взаимодействия 7-метокси-3,4,5,6-тетрагидро-2H-азепина с гидразидами замещенных N-ариламиноуксусных кислот [4, 5]. К раствору 0.01 моль соответствующего гидразида (2a)–(2n) в 30 мл 2-пропанола добавляли 0.011 моль соединения (1) и кипятили 2 ч, контролируя полноту превращения хроматографически. После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом, сушили, перекристаллизовывали из 2-пропанола. Характеристики полученных соединений представлены в табл. 1.



где R – H (a), 4-F (б), 4-Cl (в), 4-I (г), 4-CH<sub>3</sub>O (д), 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (е), 4-CH<sub>3</sub> (ж), 2-CH<sub>3</sub> (з), 3-CH<sub>3</sub> (и).

Состав и структура полученных веществ доказаны методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Спектры синтезированных соединений записаны в ДМСО-d<sub>6</sub> на приборе Bruker-300 с внутренним стандартом ТМС. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе хлороформ:метанол=9:1.

Ингибирующее действие синтезированных соединений изучали электрохимическим методом (потенциостат П-5845) [6]. Коррозионная среда – 1 м. НСl, температура 293 К. Поляризационные кривые (80 мВ × мин<sup>-1</sup>) торцевого электрода из стали 45 снимали от стационарного потенциала свободной коррозии φ<sub>с</sub> в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Значения потенциалов пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Концентрация соединений (3a)–(3n) 2 ммоль · л<sup>-1</sup>. По поляризационным кривым определяли потенциал и ток свободной коррозии φ<sub>с</sub>, I<sub>с</sub>, катодного φ<sub>к</sub>, I<sub>к</sub> и анодного φ<sub>а</sub>, I<sub>а</sub> парциальных процессов. Проводили расчет констант a<sub>к</sub>, a<sub>а</sub>, b<sub>к</sub>, b<sub>а</sub> по уравнению Тафеля, коэффициентов торможения электрохимической коррозии γ<sub>с</sub>, катодного γ<sub>к</sub> и анодного γ<sub>а</sub> процессов, защитных эффектов Z<sub>с</sub>, Z<sub>к</sub> и Z<sub>а</sub>, величины смещения адсорбционного потенциала Δψ' [1].

Таблица 1

Характеристики N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепин-3-илметил)аминов

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$ , °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Hlg		N	Hlg
(3а)	78	199–200	23.38	–	$C_{14}H_{18}N_4$	23.14	–
(3б)	76	182–183	21.20	7.02	$C_{14}H_{17}FN_4$	21.05	7.14
(3в)	81	193–195	20.46	12.95	$C_{14}H_{17}ClN_4$	20.25	12.84
(3г)	72	214–216	15.04	34.65	$C_{14}H_{17}IN_4$	15.22	34.51
(3д)	77	175–177	20.76	–	$C_{15}H_{20}N_4O$	20.58	–
(3е)	76	156–158	20.49	–	$C_{16}H_{22}N_4$	20.74	–
(3ж)	77	184–186	21.98	–	$C_{15}H_{20}N_4$	21.88	–
(3з)	64	163–164	21.64	–	$C_{15}H_{20}N_4$	21.88	–
(3и)	70	201–203	22.05	–	$C_{15}H_{20}N_4$	21.88	–

Таблица 2

Электрохимические параметры процесса коррозии стали 45 в 1 м. HCl

Соединение	Потенциал, В			Плотность тока, А·м <sup>-2</sup>			Константы уравнения Тафеля, В				$\Delta\varphi$ , В
	$-\varphi_c$	$-\varphi_a$	$j_k$	$I_c$	$I_a$	$I_k$	$a_k$	$a_a$	$b_k$	$b_a$	
(3а)	0.235	0.190	0.365	3.16	50.12	50.12	0.869	-0.002	0.18	0.06	
(3б)	0.225	0.160	0.410	1.42	14.13	30.20	0.914	+0.008	0.18	0.06	+0.042
(3в)	0.230	0.160	0.420	1.26	14.13	25.12	0.929	+0.008	0.18	0.06	+0.021
(3г)	0.195	0.090	0.490	0.33	1.32	10.00	0.994	+0.078	0.18	0.06	+0.169
(3д)	0.205	0.110	0.465	0.53	2.52	14.45	0.969	+0.058	0.18	0.06	+0.126
(3е)	0.210	0.145	0.380	1.74	8.92	44.67	0.884	+0.023	0.18	0.06	+0.104
(3е)	0.225	0.160	0.410	1.42	14.13	30.20	0.914	+0.008	0.18	0.06	+0.042
(3ж)	0.225	0.130	0.500	0.48	5.00	9.13	1.00	+0.038	0.18	0.06	+0.042
(3з)	0.219	0.120	0.490	0.52	4.17	10.96	0.994	+0.048	0.18	0.06	+0.067
(3и)	0.225	0.138	0.470	0.70	6.30	13.18	0.974	+0.03	0.18	0.06	+0.042

Кинетику адсорбции изучали по данным спада катодного тока (на 0.6 В отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в раствор фона. Для выявления наиболее вероятного механизма ингибирующего действия рассчитывали коэффициент корреляции  $r$  при обработке данных в координатах  $\lg I-f(\tau)$ ,  $\Delta I-f(\lg \tau)$ ,  $\lg \Delta I-f(\lg \tau)$ ,  $\lg \lg III_{\infty}-f(\tau)$ ,  $\lg \gamma-f(\lg \tau)$ ,  $\lg \lg \gamma-f(\lg \tau)$  [1].

Антибактериальное действие изучали методом диффузии исследуемых веществ в агар с использованием бумажных дисков, которые были пропитаны 0.1, 0.2 и 2%-ными спиртовыми растворами соединений (3а)–(3и). Биоцидные свойства оценивали по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов [7]. В качестве тест-культуры использовали ассоциацию сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) на среде Постгей-

та «В», выделенную из ферросферы корродирующей стали.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили для уровня значимости 0.95, повторность трехкратная [8].

Результаты исследования противокоррозионных свойств синтезированных соединений (3а)–(3и) представлены в табл. 2–4 и на рисунке. В 1 м. HCl с добавкой ингибитора потенциал свободной электрохимической коррозии стали 45 на 5–40 мВ выше по сравнению с неингибированным раствором (табл. 2). Это свидетельствует о преимущественном торможении анодной реакции растворения металла при  $\varphi_c$  в присутствии ингибитора. Исследованные соединения (3а)–(3и) способствуют уменьшению тока свободной коррозии в 1.8–9.6 раза, анодного и катодного пар-

Таблица 3

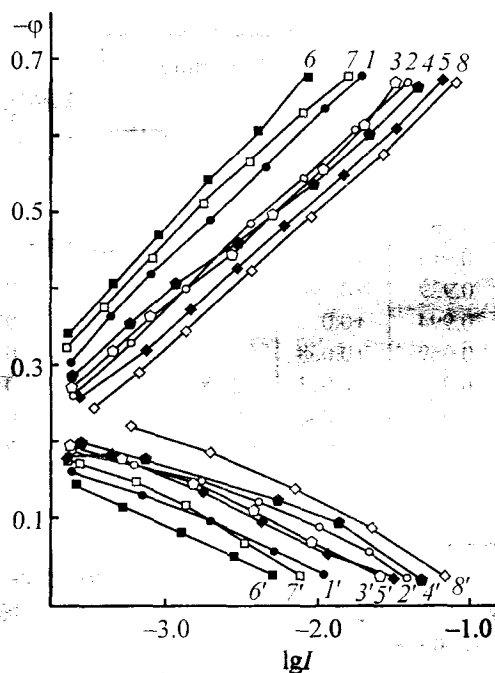
Коэффициенты торможения и защитный эффект коррозионного процесса стали 45 в 1 м. НСl

Соединение	Коэффициенты торможения			Защитный эффект, %		
	$\gamma_c$	$\gamma_a$	$\gamma_k$	$Z_c$	$Z_a$	$Z_k$
(3а)	2.2	3.6	1.7	55.0	72.0	86.0
(3б)	2.5	3.6	2.0	60.0	72.0	50.0
(3в)	9.6	38.0	5.0	89.5	97.0	80.0
(3г)	6.0	20.0	3.5	83.3	95.0	71.4
(3д)	1.8	5.6	1.1	44.0	82.0	9.0
(3е)	2.2	3.6	1.7	55.0	72.0	86.0
(3ж)	6.6	10.0	5.5	84.8	97.0	80.0
(3з)	6.1	12.0	4.6	83.6	78.2	91.6
(3и)	4.5	8.0	3.8	77.7	73.7	87.5

Таблица 4

Результаты корреляционного анализа данных спада катодного тока

Координаты	Коэффициент корреляции, рассчитанный по методу Пирсона [8]				
	(3а)	(3б)	(3г)	(3д)	(3е)
$\lg I-f(\tau)$	-0.96	-0.96	-0.95	-0.97	-0.94
$\Delta I-f(\lg \tau)$	0.29	-0.49	-0.81	-0.69	-0.60
$\lg \Delta I-f(\lg \tau)$	0.29	-0.56	-0.87	-0.61	-0.66
$\lg I/I_{\infty}-f(\tau)$	-0.97	-0.97	-0.97	-0.96	-0.95
$\lg \gamma-f(\lg \tau)$	-0.19	-0.55	-0.76	-0.74	-0.59
$\lg I \gamma-f(\lg \tau)$	-0.41	-0.60	-0.75	-0.67	-0.65



Поляризационные катодные (1-8) и анодные (1'-8') кривые стали 45 в 1 м. НСl с добавкой ингибитора.

Концентрация ингибитора 2 ммоль·л<sup>-1</sup>.

$\phi$  — потенциал (В),  $I$  — плотность тока (А·м<sup>-2</sup>).

Ингибитор: 1, 1' — (3г); 2, 2' — (3б); 3, 3' — (3е); 4, 4' — (3а); 5, 5' — (3д); 6, 6' — (3в); 7, 7' — (3ж); 8, 8' — без ингибитора.

циальных процессов в 3.6–38.0 и 1.1–5.5 раза соответственно. Достаточно высокие защитные свойства проявляет соединение (3в) с атомом хлора в *para*-положении бензольного кольца ( $\sigma_n = +0.227$ ). Коэффициенты торможения  $\gamma_c$ ,  $\gamma_k$  и  $\gamma_a$  соединения (3в), больше, чем у незамещенного соединения (3а), в 4.3, 2.9 и 10.6 раза соответственно (табл. 3). Наименьшие за-

щитные свойства проявляет вещество (3д) с заместителем  $\text{OCH}_3$  ( $\sigma_n = -0.268$ ).

Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов изменяются при введении ингибиторов в 1 м. НСl следующим образом: константа уравнения Тафеля  $a_k$  увеличивается на 15–131,  $a_a$  — на 30–100 мВ, что согласуется со значениями коэффициентов торможения коррозионного процесса (табл. 3). Перенапряжение электродных реакций возрастает в результате увеличения адсорбционного потенциала  $\Psi'$  на 21–169 мВ.

Взаимодействие при адсорбции в кислой хлоридной среде протонированных молекул (3а)–(3и) с отрицательно заряженной поверхностью металла носит электростатический характер. При этом значение имеет величина заряда на адсорбционных центрах сорбата — атомах азота (аминном, триазольного цикла).

Природа заместителя в *para*-положении бензольного ядра наиболее существенно влияет на величину электронной плотности на аминном атоме азота в молекулах (3а)–(3и). Снижение электронной плотности на этом атоме при введении электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо способствует увеличению способности ингибиторов адсорбироваться на поверхности металла, поэтому наиболее сильные защитные свойства выявлены у соединения (3в) с атомом хлора в качестве заместителя.

Равновесие при адсорбции соединений (3а)–(3и) на отрицательно поляризованной поверхности металла устанавливается на протяжении 20–25 с. Согласно данным работы [1] в случае преобладания физической адсорбции следует ожидать энергетического эффекта торможения. Однако коэффициенты корреляции  $r$ , полученные при обработке данных спада катодного тока (табл. 4), в координатах  $\lg I-f(\tau)$  и

$I_{gl}/I_{\infty} - f(\tau)$  достоверно не различаются, что свидетельствует о смешанном энергетическом и адсорбционно-блокировочном механизме ингибирования на равномерно однородной поверхности металла. Предположение о смешанном механизме ингибирования подтверждается отсутствием четкой корреляции между противокоррозионными свойствами исследованных соединений и величиной смещения адсорбционного потенциала.

Для ингибиторов коррозии важным свойством, позволяющим расширить аспект их использования, является биоцидное действие на СРБ – основной фактор микробноиндуцируемой коррозии. Для проявления биоцидного действия вещества должны адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, проникнуть в нее и нарушить процессы метаболизма. Слабые биоцидные свойства по отношению к железовосстанавливающим бактериям характерны для всех исследованных соединений (3а)–(3и) [9].

Биоцидное действие по отношению к СРБ в ряду ингибиторов (3а)–(3и) выявлено только при наличии метильного заместителя. При введении данного заместителя в *орто*-положение [соединение (3з)] диаметр зоны угнетения роста сульфатредуцирующих бактерий составляет 21,0, 28,0, 42,7 мм, а при введении в *мета*-положение [соединение (3и)] – 25,7, 37,3, 49,3 мм при концентрации вещества в растворе 0,1, 0,2, 2 мас% соответственно. Установлено, что *пара*-замещенный продукт (3ж) подавляет рост СРБ практически полностью. Таким образом, в ряду синтезированных соединений (3а)–(3и) положение метильного заместителя в ароматическом цикле существенно влияет на биоцидное действие, усиливая его в ряду *орто*-*мета*-*пара*. Введение двух заместителей  $\text{CH}_3$  в положения 2 и 4 бензольного кольца [соединение (3е)]

снижает биоцидное действие на СРБ. Диаметр зон угнетения роста СРБ при концентрации вещества в растворе 0,1, 0,2 и 2 мас% равен 10,0, 10,0 и 20,0 мм соответственно.

### Выводы

Синтезирован ряд N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагидро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепин-3-илметил)аминов, проявляющих свойства ингибиторов кислотной коррозии стали и обладающих биоцидным действием по отношению к сульфатредуцирующим бактериям, которое усиливается для соединений с метильным заместителем в бензольном ядре в ряду *орто*-*мета*-*пара*.

### Список литературы

- [1] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. 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. 479–481.
- [3] Романенко И.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. 2000. Т. 2. № 1. С. 513–515.
- [4] Shridhar O.R., Jogibhurta M., Ioshi P.P., Reddy P. // Indian J. Chem. 1981. V. 20B(2). P. 132–140.
- [5] Глушков Р.Г., Граник В.Г. // Успехи химии. 1969. Вып. 11. С. 1998–2006.
- [6] Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М.Колотыркина. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
- [7] Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н.С.Егорова М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
- [8] Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш. шк., 1990. 352 с.
- [9] Третяк А.П., Смыкун Н.В., Приходько С.В. и др. // Вісник Одеського національного університету. 2001. Т. 6. Вып. 4. С. 313–316.