

**Тетяна ДОРОШЕНКО**

**ПРОТИКОРОЗИЙНА АКТИВНІСТЬ ПОХІДНИХ НОВОГО КЛАСУ  
ЧОТИРИЧЛЕННИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК**

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
Національної академії наук України  
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна. E-mail: tatyana-f@ukr.net*

**Tatyana DOROSHENKO**

**ANTI-CORROSION ACTIVITY OF NEW CLASS THE FOUR-MEMBERED  
HETEROCYCLIC COMPOUNDS' DERIVATIVES**

*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic & Coal Chemistry of the  
National Academy of Sciences of Ukraine  
50, Kharkivske shose St., Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: tatyana-f@ukr.net*

**ABSTRACT**

As predictable corrosion inhibitors with biocidal action on mycelium fungi were investigated the properties of four-membered heterocyclic compounds of a row of substituted 1,2-thiazetidines, which were synthesized by the reaction of sulfenes with hetaryl-substituted Schiff bases. (4-R<sub>2</sub>-1,1-dioxide-3-phenyl-1,2-thiazetid-2-yl) -2-hetaryls as nitrogen-containing analogs of substances which exhibit fungicidal activity represent the particular interest. Based on the results of microbiological tests, a qualitative assessment of the influence of adsorbed on the surface of steel compounds on the formation of exudate was given. It was shown that the adsorption of compounds of the investigated row leads to increased corrosion of St 20 at an early stage under the influence of microscopic fungi *Penicilliumchrysogenum* and *Trichoderma viride*. Under the influence of *Cladosporiumherbarum* micromycete, 1,2-thiazetid-2-yl derivatives inhibit the formation of exudate on the surface of steel, and less active production of organic acids by microorganisms occurs.

Corrosion studies were carried out on the same samples. The results of the visual inspection (growth of molds fungi which covering over 45% of the test surface is clearly visible - fouling point 5; on the surface of the control samples growth of molds fungi isn't found - fouling point 0) and tests of the mechanical properties of metal samples in microbiological corrosion (increase in corrosion rate, loss of metal's strength) were presented. It has been established that as the microorganisms themselves, which develop on the steel sample and use it as a power source, and their metabolites, which are represent a corrosive environment have an impact on the steel sample. (3,4-diphenyl-1,1-dioxide-1,2-thiazetid-2-yl) -2-hetaryls were turned out the most effective as inhibitors-fungicides among the studied row of products of sulfenes cycloaddition. The anticorrosive and fungicidal activity of these compounds can be explained by structural features (the presence of benzene rings, heteroatoms, functional groups of various nature).

The obtained results are the prerequisite for the further targeted synthesis of new polyfunctional inhibitory compositions with predicted protective properties.

**KEY WORDS:** *mycological corrosion, micromycetes, corrosion-dangerous microflora, anticorrosion protection, system analysis, 1,2-thiazetidines, biocides.*

**ВСТУП**

Захист від корозії основного промислового обладнання у будь-якому природному (повітря, водойми, ґрунти) чи технологічному середовищах й до сьогодні лишається однією з найбільш важливих задач з погляду забезпечення безпеки як на виробництві, так і навколишнього середовища в цілому. Сучасні темпи інтенсифікації виробничих процесів, основні технологічні параметри (висока температура, тиск, концентрація реагуючих засобів та ін.) висувають високі вимоги до експлуатації технологічного обладнання. Особливе місце в комплексі заходів щодо забезпечення безперебійної роботи промислового обладнання

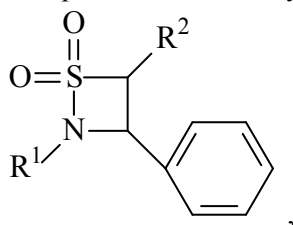
відводиться його надійному захисту від корозії. Проблема протикорозійного захисту полягає у тому, що сучасна промисловість базується на використанні обладнання, виготовленого переважно зі сталей та сплавів на основі заліза. Тому актуальність питань захисту від корозії металевих споруд і машин з року в рік не зменшується, а навпаки, зростає [1,2].

У той же час велику небезпеку для матеріалів експлуатуючого обладнання представляють цвілеві гриби як мікроміцети, що руйнують метал. Вони не тільки самі безпосередньо роз'їдають метал, але часто впливають на хімічні, електрохімічні та механічні фактори, посилюючи будь-який вид руйнування. Мікологічна корозія характерна для атмосферних і ґрунтових умов, в місцях з обмеженим повітрообміном, де створюються сприятливі температурно-вологісні умови.

Мета роботи - дослідження фунгіцидної та антикорозійної активності нового класу чотиричленних гетероциклічних сполук - 1,2-тіазетидинів і деяких їх похідних в якості передумови подальшого цілеспрямованого синтезу нових ефективних інгібіторів-фунгіцидів біокорозії металів.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вивчено [3] вплив структури та умов на антикорозійну та фунгіцидну активність синтезованої низки чотиричленних гетероциклічних сполук загальної формули:



де  $R^1 = 2$ -хіноліл-,  $R^2 = H$  (I),  $R^1 = N$ -метил-2-бензтіазоліл-,  $R^2 = H$  (II),  $R^1 = N$ -метил-2-бензімідазоліл-,  $R^2 = H$  (III),  $R^1 = 2$ -хіноліл-,  $R^2 = Me$  (IV),  $R^1 = N$ -метил-2-бензтіазоліл-,  $R^2 = Me$  (V),  $R^1 = N$ -метил-2-бензімідазоліл-,  $R^2 = Me$  (VI),  $R^1 = 2$ -хіноліл-,  $R^2 = Ph$  (VII),  $R^1 = N$ -метил-2-бензтіазоліл-,  $R^2 = Ph$  (VIII),  $R^1 = N$ -метил-2-бензімідазоліл-,  $R^2 = Ph$  (IX).

Синтез 2-(1,1-діоксидо-3-феніл-1,2-тіазетидин-2-іл)-2-хіноліну (I). До розчину 2,32 г (0,01 mol) *N*-фенілметиліденхінолін-2-аміну та 1,01 г (0,01 mol) триетиламіну у 200 ml ацетонітрила по краплях і ретельному перемішуванні додавали розчин 1,14 г (0,01 mol) метансульфохлориду у 15 ml ацетонітрила при охолодженні до  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 1 h. Реакційну суміш упарювали при зниженому тиску до об'єму 20 ml, розбавляли 40 ml хлороформу, відокремлювали фільтрацією гідрохлорид триетиламіну, що при цьому випадав. Фільтрат упарювали при зниженому тиску. Залишок промивали діетиловим ефіром і перекристалізували з етанолу. Продукт - безколірові пластинчасті кристали (1,80 г). Вихід 58 %,  $T_{пл}$  142 – 143  $^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1330 ( $\text{SO}_2$ ), 1150 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3,19 д (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,95 т (1H, CH), 7,2 – 8,2 м (11H,  $\text{H}_{ар}$ ). Знайдено, %: C 65,7; H 4,6; N 8,8; S 10,5.  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ . Обчислено, %: C 65,8; H 4,6; N 9,0; S 10,7.

Сполуки (II) - (IX) синтезовано за аналогічною методикою. Це стабільні сполуки (вихід 40 - 60 %), що належать до циклічних сульфонамідів з чіткою температурою плавлення. Вони дуже повільно гідролізуються у водно-органічних розчинах луг. У розчинах кислот гідроліз протікає швидше, але цей процес потребує більш жорстких умов, зокрема, підвищеної температури.

Фунгіцидну активність синтезованих сполук (I) - (IX) вивчали на тест-культурах грибів *A. niger*, *C. globosum*, *T. viride*, *P. chrysogenum*, *P. variotii* та *C. Herbarum*. Визначення мінімальної фунгіцидної концентрації (МФЦК) проводили методом серійних розведень. Приготовано серію розведень розчинів біоцидів:  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ , що відповідає концентрації біоцидів 1%; 0,1%; 0,01%; 0,001% і 0,0001% за mass. Здійснювали подальші дослідження: з пробірок, в яких розчини середовища виявилися візуально прозорими, відбирали по 0,02 ml середовища і наносили на стерильні сусло-агар у стерильних чашках Петрі. Інкубацію грибів проводили в термостаті при 28 – 30  $^\circ\text{C}$ . Оцінку результатів здійснювали для тест-грибів через 48 - 72 h. За відсутністю росту колоній мікроорганізмів на

інкубованих чашках Петрі визначали МФцК досліджуваної речовини. Усі досліди супроводжували відповідним контролем, а для одержання вірогідних результатів експерименти проводили тричі з кожною концентрацією сполуки та досліджуваною культурою мікроорганізмів. Статистичне опрацювання результатів здійснили з використанням пакета статистичного аналізу *BioStat*.

Сутність випробувань на стійкість до дії цвілевих грибів полягала у витримуванні сталевих зразків, які заражено суспензією спор цвілевих грибів, в розчині мінеральних солей (NaCl), тобто в умовах, оптимальних для розвитку мікроміцетів, з подальшою оцінкою грибостійкості. Поверхню сталевих зразків заражали суспензією спор грибів, шляхом рівномірного розподілу її за допомогою розпилювача, не допускаючи злиття крапель. Контрольні зразки не обробляли суспензією спор грибів. Заражені та контрольні зразки розміщували в кліматичних камерах і витримували при температурі  $(29 \pm 2) ^\circ\text{C}$  і відносній вологості більше 90%. Тривалість випробувань з моменту встановлення режиму становила 30 діб. Після випробувань зразки виймали з камер. Зовнішній огляд зразків проводили неозброєним оком і під мікроскопом. Грибостійкість оцінювали в балах за ступенем обростання відповідно за шестибальною шкалою (ДСТ 9.048-75).

По закінченні експозиції проводили гравіметричні дослідження протикорозійної активності сполук. Використовували зразки-свідки (диски діаметром 20 mm і завтовшки 1,5 mm зі сталі 20, відпал при  $910 ^\circ\text{C}$ ), 0,1 M розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , температура середовища  $t = 30 ^\circ\text{C}$ , концентрація сполук  $C = 0,01 \text{ mol/l}$ , тривалість експерименту  $\tau = 4 \text{ h}$ . Експеримент проводився у трикратній повторності. Відносна похибка визначення не перевищувала 10 %.

Швидкість корозії  $K$  ( $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ) розраховували за формулою:

$$K = \Delta m / S \cdot t,$$

де  $m_0$  і  $m_1$  – маса металевих зразків відповідно до і після випробувань, g;  $S$  – площа зразка,  $\text{m}^2$ ;  $t$  – час корозійних випробувань, h;  $\Delta m$  – різниця маси зразків, яка дорівнює  $\Delta m = m_0 - m_1$ .

Ефективність гальмування корозії ( $Z$ , %) оцінювали ступенем захисної ефективності за формулою:

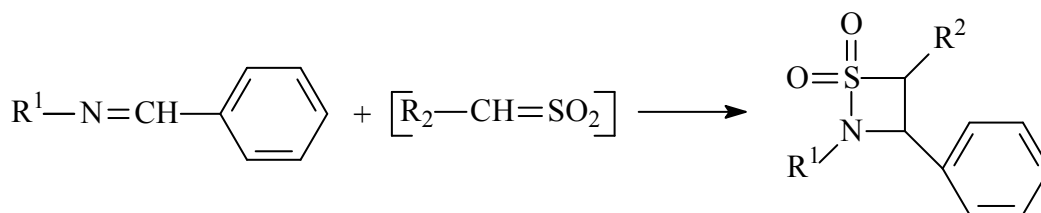
$$Z = \left( \frac{K_0 - K}{K_0} \right) \cdot 100\%$$

де  $Z$  – захисна ефективність, %;  $K_0$  та  $K$  – відповідно, швидкість корозії в середовищі без інгібітору і з добавкою інгібітора, ( $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ).

Вплив мікроорганізмів на корозію зразків оцінювали металографічним методом (ДСТ 1778-70) і за зовнішнім виглядом.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою пошуку шляхів практичного використання продуктів циклоприсднання сульфенів та сульфонімінів до сполук, що містять у своєму складі подвійний зв'язок  $\text{N}=\text{C}$ , досліджено реакції з основами Шиффа з гетероциклічним замісником при атомі азоту, перебіг яких у органічних розчинниках (хлористий метилен, ацетонітрил, диметилформамід) відбувається за схемою:



Показано, в залежності від замісників у сульфені, утворюються відповідні чотиричленні гетероциклічні сполуки.

Дані таблиці 1 ілюструють протигрибкові властивості синтезованих чотиричленних гетероциклічних сполук (I) – (IX). (4- $\text{R}^2$ -1,1-діоксидо-3-феніл-1,2-тіазетидин-2-іл)-2-гетарили

представляють особливу зацікавленість, бо є азотовмісними аналогами субстанцій, що проявляють фунгіцидну активність.

Таблиця 1. Показники мінімальної інгібуючої концентрації розчинів досліджуваних сполук, які заражено споровою суспензією грибів

Table 1. The indicators of minimum inhibitory concentration of test compounds' solutions which were infected with spore suspension of fungi

Розведення суспензії	Сполуки								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
<i>Aspergillusniger</i>									
K	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10 <sup>2</sup>	*	-	-	*	-	-	-	-	-
10 <sup>3</sup>	+	+	+	+	-	-	-	-	-
10 <sup>4</sup>	+	*	+	+	*	+	*	-	-
10 <sup>5</sup>	+	+	*	+	+	+	+	*	*
10 <sup>6</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Примітка. «K» - корозійне середовище зі спорами грибів без фунгіцидів; «+» – наявність розвитку; «-» – немає розвитку; «*» - розвиток сильно пригнічено.									

Найбільш агресивними мікроміцетами по відношенню до зразків Ст 20 виявилися *A. niger*. та *C. herbarum*. Спостерігається інтенсивне зростання грибів, як на поверхні матеріалу, так і проростання гіф в товщу зразка. Як приклад, наведено показники мінімальної інгібуючої концентрації розчинів досліджуваних сполук, які заражено споровою суспензією грибів *A. niger*. Аналогічні випробування проведено на міксоміцетах *C. globosum*, *T. viride*, *P. chrysogenum*, *P. variotii* та *C. herbarum*. Показано, що найбільший вплив із застосованих культур цвілевих грибів мають *A. niger*. Культура *P. Chrysogenum* виявилась малочутливою до дії досліджуваних сполук. Встановлено, біоциди, що представлено на випробування, виявляють фунгіцидний ефект. При цьому, найвищі показники фунгіцидної активності мають сполуки (VIII) і (IX); проте, низьку фунгіцидну дію виявлено у сполук (I) та (IV). Таким чином, для ефективної боротьби з біопшкодженням металевих зразків можна запропонувати досліджувані біоциди, які в невеликій концентрації (0,01 г біоциду на 100 г розчину) виявляють стійкий фунгіцидний ефект.

Аналізі результатів, відображених у таблиці 1, дає підставу вважати, що похідні 1,2-тіазетидинів можуть чинити значний вплив на процес мікологічної корозії.

При дослідженні мікологічної корозії зразків сталі Ст 20 в присутності мікроміцетів виявлено, що вже на 3 добу експозиції утворюється плівка міцелія товщиною близько 1 mm. На 5 добу відбувається формування колоній гриба і локальне накопичення метаболітів (двохосновних кислот) з проявом їх корозійної активності.

На підставі результатів мікробіологічних випробувань дана якісна оцінка впливу адсорбованих на поверхні сталі сполук на утворення ексудату (табл. 2).

Таблиця 2. Якісна оцінка впливу адсорбованих на поверхні Ст 20 сполук(I) - (IX) на утворення ексудату

Table 2. Qualitative assessment of the influence of adsorbed on the surface St 20 compounds (I) - (IX) on the formation of exudate

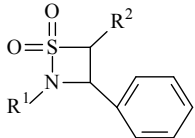
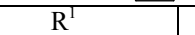
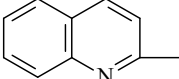
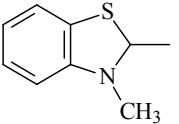
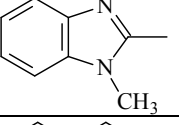
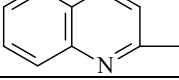
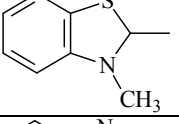
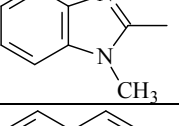
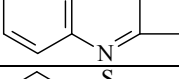
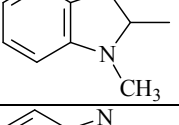
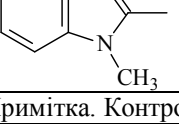
№ сполуки	Мікроміцети				
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
I	*	-	*	+	*
II	*	*	*	+	*
III	-	*	*	+	-
IV	-	*	*	+	*
V	*	*	*	+	*
VI	+	*	*	+	-
VII	-	*	*	+	-
VIII	*	*	*	*	*
IX	+	+	+	+	-
Примітка. «+» – інгібування; «-» – немає впливу; «*» - активація.					

Показано, адсорбція сполук досліджуваного ряду призводить до посилення корозії Ст 20 на ранній стадії під впливом мікроскопічних грибів (*P. chrysogenum*, *T. viride*). У окремих випадках мікроскопічні гриби нечутливі до обробки поверхні сталі (*A. niger* - до обробки сполуками (III), (IV), (VII); *P. chrysogenum* - до обробки сполукою (I); *C. globosum* - до обробки сполуками (III), (VI), (VII), (IX)).

Похідні 1,2-тіазетидинів, за винятком сполуки (VIII), інгібують утворення ексудату на поверхні сталі під впливом міксоміцетів *C. herbarum*, відбувається менш активне продукування мікроорганізмами органічних кислот. Мабуть, інгібування корозії 1,2-тіазетидинами або відсутність помітних ефектів в цьому процесі пов'язано з особливостями функціонування мікроорганізмів на поверхні чотиричленних гетероциклічних сполук. Спочатку мікроміцети оселяються і розвиваються на органічних матеріалах, які контактують з металом, а потім міцелій, розповсюджуючись на металі, викликає корозію своїми метаболітами - кислотами, ферментами.

При корозійному впливі на навколишнє середовище 1,2-тіазетидини діють як інгібітори корозії (табл. 3).

Таблиця 3. Результати випробувань металевих зразків при мікробіологічній корозії  
Table 3. Results of tests metallic samples in microbiological corrosion

n/n	Сполука		Грибо- стійкість, бал (0-5)	$K_0$ , g/m <sup>2</sup> ·h	Z, %	Зовнішній огляд зразків
						
I		H	5	12,57	81,6	Колірмінливості(темно-коричневий). Розшаровуюча корозія. Виразки $d > 10$ mm. Глибина осередків ураження $> 1$ mm.
II		H	5	11,35	83,4	Сильне потемніння по всій поверхні. Пітінг та наскрізні виразки $d = 10$ mm на 50% поверхні.
III		H	4	10,80	84,2	Колір мінливості (темно-жовтий). Розшаровуюча корозія. Виразки $d = 10$ mm. Глибина осередків ураження 1 mm.
IV		Me	4	10,94	84,0	Сильне потемніння по всій поверхні. Пітінг на 40% поверхні.
V		Me	5	10,11	85,2	Потемніння по всій поверхні. Пітінг на 40% поверхні.
VI		Me	4	7,11	89,6	Колір мінливості (темно-жовтий). Виразки $d = 6$ mm. Глибина осередків ураження $< 1$ mm.
VII		Ph	4	6,77	90,1	Сильне потемніння по всій поверхні. Пітінг та наскрізні виразки $d = 8$ mm на 45% поверхні.
VIII		Ph	3	3,21	95,3	Колір мінливості. Корозія на 30% площі у вигляді виразок $d < 5$ mm. Глибина осередків ураження 42 mkm.
IX		Ph	3	3,62	94,7	Колір мінливості. Корозія на 40% площі у вигляді виразок $d < 5$ mm. Глибина осередків ураження 56 mkm.

Примітка. Контроль  $K_0 = 68,34$  (g/m<sup>2</sup>·h)

Представлено (табл. 3) результати випробувань металевих зразків при мікробіологічній корозії. При зовнішньому огляді зразків після випробувань чітко видно зростання цвілевих грибів, які покривають більше 45% випробуваної поверхні - бал обростання 5. На поверхні контрольних зразків зростання цвілевих грибів невиявлене - бал обростання 0. За наявності невеликих зовнішніх забруднень неорганічної природи виникають оптимальні умови для життєдіяльності мікроміцетів. Тому, в результаті зростання мікроміцетів-біодеструкторів сталеві вироби будуть зазнавати активного біоруйнування.

Відомо, для мікробіологічної корозії характерна початкова стадія, коли колонії мікроорганізмів на окремих ділянках поверхні металу можуть створювати нарости міцелію або слизу. При накопиченні значної кількості об'ємної рідкої фази (корозійно-активного ексудату) з основними властивостями (рН = 7,5 - 11) відбувається руйнування оксидної плівки металу і розвивається виразкова корозія. Чим раніше настає ця стадія, тим глибша деструкція металу спостерігається до моменту завершення процесу. Час появи ексудату, кількість, значення рН залежать як від природи металу, так і від виду мікроміцетів, і визначають глибину корозійних пошкоджень загалом. Вплив на сталевий зразок здійснюють як самі мікроорганізми, які розвиваються на ньому і використовують його як джерело живлення, так й їх метаболіти, що представляють собою корозійно-агресивне середовище. Тобто, основним чинником, що викликає корозію металів в присутності грибів, є зміна фізико-хімічних властивостей середовища в процесі метаболізму.

Показано, під впливом цвілевих грибів характер корозії може змінюватися: разом з місцевою виникає міжкристалітна і розшаровуюча корозія, які є більш небезпечними.

Найбільш ефективними як інгібітори-фунгіциди в досліджуваному ряду продуктів циклоприсоединення сульфена виявилися (3,4-дифеніл-1,1-діоксидо-1,2-тіазетидин-2-іл)-2-гетарили.

Протикорозійну та фунгіцидну активність цих сполук можна пояснити особливостями будови (наявність бензолних кілець, гетероатомів (N,S), різних за природою функціональних груп). Варіювання одного із замісників (R<sub>1</sub>) від H до Ph, показало, що зі збільшенням об'єму замісника в ряду H <Me<Ph спостерігається значне посилення протикорозійної ефективності в результаті збільшення екрануючої поверхні молекули. У той же час, варіювання будови молекули шляхом введення додаткового адсорбційного центру - гетероатома з неподіленою електронною парою (S чи N) - приводить до незначного посилення захисних властивостей серед досліджуваних сполук.

Таким чином, варіювання окремих структурних елементів молекули не можна розглядати ізольовано один від одного без сукупності всіх ознак, які в тій чи іншій мірі впливають на протикорозійні процеси.

## ВИСНОВКИ

1. Реакція сульфенів з гетарилзаміщеними основами Шиффа приводить до утворення стабільних чотиричленних гетероциклічних сполук - 1,2-тіазетидинів, які проявляють фунгіцидну та протикорозійну активність.

2. Серед досліджуваного ряду продуктів циклоприсоединення сульфена найкраще поєднують в собі властивості фунгіцидів та інгібіторів корозії (3,4-дифеніл-1,1-діоксидо-1,2-тіазетидин-2-іл)-2-гетарили.

3. Отримані результати є передумовою для подальшого цілеспрямованого синтезу нових поліфункціональних інгібіторних композицій з прогнозованими захисними властивостями.

## ЛІТЕРАТУРА

1. J-D. Gu , Mitchell R. Microbiological influenced corrosion of metal // Journal of Materials Research and Technology. – 1995. – № 9. – P. 473-489.
2. M. Finsgar, J. Jackson. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry. Areview // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 86, № 9. – P. 17-41.
3. Ляшук С.Н., Дорошенко Т.Ф. Направления реакции циклоприсоединения бис (диоксидо- λ6-сульфанилиден) метана к активированным олефинам // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Випуск 1(22). – С.134-141.