

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ І АНТИМІКРОБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ІНГІБІТОРІВ

Дорошенко Т.Ф., Лящук С.М.

Інститут Фізико-Органічної Хімії і Вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Відділ хімії гетероциклічних сполук, м. Київ, Україна, e-mail: tatyana-f@ukr.net

Синтезовано та досліджено антикорозійні й антимікробні властивості сполук (I) - (VI) нового класу - 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів, які утворюються при реакції приєднання 2-ариліденаміно-1,3-тіазол до тіоальдегід-S,S-діоксидів. Електрохімічним і гравіметричним методами встановлено високу протикорозійну дію синтезованих сполук, як перспективних інгібіторів корозії в розчинах фосфорної кислоти. Найбільшу захисну дію проявляє сполука (II) (R = OMe). На підставі розрахунків кінетичних параметрів електродних реакцій показано конкуруючу адсорбцію досліджених сполук з фосфат-іонами, концентрація яких визначає швидкість анодного розчинення сталі в агресивно-корозійному кислому середовищі. Виявлено антимікробну дію сполук (I) - (VI) у відношенні п'яти музейних штамів *Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*. Сполуки (IV) (R = Br) і (V) (R = Cl) проявляють бактериостатичну дію на п'яти бактеріальних культурах (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*) і бактеріцидну дію на трьох культурах (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Salmonella typhimurium* 353), але найкращі бактериостатичні властивості має сполука (V) (R = Cl). У той же час сполуки (III) (R = H) і (VI) (R = NO₂) виявились малоефективними як антибактеріальний препарат. Вони володіють вираженою бактериостатичною дією лише стосовно культури *Staphylococcus aureus* 209 та *Bacillus anthracoides*.

Ключові слова: тіоальдегід-S,S-діоксиди, інгібітори, кислотна корозія, антимікробна активність

STUDY OF ANTICORROSION AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF POLYFUNCTIONAL HETEROCYCLIC INHIBITORS

Doroshenko T.F., Lyaschuk S.N.

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Heterocyclic Compounds, Kyiv, Ukraine, e-mail: tatyana-f@ukr.net

The anticorrosion and antimicrobial properties of compounds (I) - (VI) of the new class - 1,3-thiazolotiadiazine-S,S-dioxides, which are formed during the reaction of 2-arylideneamine-1,3-thiazole attachment to thioaldehydes-S,S-dioxides, were synthesized and investigated. Electrochemical and gravimetric methods have shown a high anticorrosion effect of synthesized compounds as promising corrosion inhibitors in solutions of phosphoric acid. Compound (II) (R = OMe) shows the greatest protective effect. Based on calculations of kinetic parameters of electrode reactions, competing adsorption of investigated compounds with phosphate ions has been shown, the concentration of which determines the rate of anodic dissolution of steel in an aggressive-corrosion acidic medium. Antimicrobial action of compounds (I) - (VI) regarding five museum strains *Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa* has been detected. Compounds (IV) (R = Br) and (V) (R = Cl) exhibit bacteriostatic effects on five bacterial cultures (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*) and bactericidal acting on three cultures (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Salmonella typhimurium* 353), but the best bacteriostatic properties has the compound (V) (R = Cl). At the same time the compounds (III) (R = H) and (VI) (R = NO₂) turned up ineffective as an antibacterial drug. They have a pronounced bacteriostatic effect only on the cultures of *Staphylococcus aureus* 209 and *Bacillus anthracoides*.

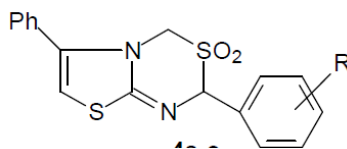
Keywords: thioaldehyde-S,S-dioxide, inhibitors, acid corrosion, antimicrobial activity

Пріоритетним з точки зору економічної доцільності методом захисту, який поєднує високу ефективність і технологічність, є застосування інгібіторів комплексної дії. Особливо актуальною залишається розробка нових ефективних поліфункціональних інгібіторів на основі гетероциклічних сполук. Аналіз літературних даних [1-3] показує, що 1,3-тіазоли, 1,2,4- і 1,3,5-тіадіазини, а також їх похідні є важливим класом органічних сполук, які часто мають широкий спектр протикорозійної і біологічної активності. Тому доцільно дослідити властивості сполук нового класу - 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів, які можна отримати реакцією приєднання 2-ариліденаміно-1,3-тіазол до тіоальдегід-S,S-діоксидів.

Мета дослідження: дослідження антикорозійних і антимікробних властивостей ланки синтезованих 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів.

Матеріал і методи дослідження.

У якості об'єктів дослідження обрано сполуки, які утворюються при реакції приєднання 2-ариліденаміно-1,3-тіазол до тіоальдегідів-S,S-діоксидів, а саме, 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксиди загальної формули:



де сполука (I) - R = NMe₂; (II) R = OMe; (III) R = H; (IV) R = Br; (V) R = Cl; (VI) R = NO₂.

Синтез і поділ суміші сполук (III) (2,6-дифеніл-2H,4H- [1,3] -тіазоло [3,2-c] [1,3,5] тіадіазин 3,3-діоксиду) і (3, 7-дифеніл [1,3] -тіазоло [3,2-b][1,2,4] тіадіазин 5,5-діоксиду). До розчину 2-бензіліденаміно-4-феніл-1,3-тіазолу (0,53 г, 0,002 моль) в ретельно осушеному і свіжоперегнаному діоксані (25 мл) додавали триетиламін (0,56 мл, 0,004 моль). Потім суміш охолоджували і по краплям при інтенсивному перемішуванні додавали розчин метансульфохлориду (0,23 мл, 0,003 моль) в діоксані (20 мл) протягом 30 хвилин. Після закінчення додавання реакційну суміш перемішували ще 2 години, виливали на лід, потім екстрагували суміш продуктів двома порціями хлороформу (по 50 мл). Екстракт сушили над безводним сульфатом натрію. Після випарювання хлороформу отримували неочищений продукт (суміш ізомерів) із загальним виходом 90 %. Потім суміш розділяли методом колонкової хроматографії (носій - силікагель, елюент - суміш гексану з етилацетатом (4: 1)).

Для сполуки (III): вихід 70 %, Тпл. 132 – 133 °С. ІЧ спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1370 (SO₂), 1170 (SO₂). ¹H ЯМР (TMS, CDCl₃), δ, м.д.: 3,20 с (2H, -CH₂-); 3,65 с (1H, C₇-H); 6,40 - 7,20 м (11H, Нар.); 8,10 с (1H, C₂-H). Знайдено, %: C 59,4; H 4,2; N 8,1; S 18,9. C₁₇H₁₄N₂O₂S₂. Обчислено, %: C 59,6; H 4,1; N 8,2; S 18,7.

Сполуки (I) - (VI), синтезували за аналогічною методикою.

Досліджені сполуки (I) - (VI) утворюються з хорошими виходами і являють собою

тверді негігроскопічні кристалічні речовини білого або жовтого кольору. Вони погано розчиняються у воді, але добре в багатьох органічних розчинниках, наприклад, в хлороформі, етилацетаті, хлористому метилені.

Елементний аналіз синтезованих сполук проводили за методиками [4]. ІЧ спектри записували на спектрофотометрі Specord 75 IR. Спектри ^1H ЯМР зняті на спектрометрі «Bruker Avance II 400» при частоті 400 МГц з добавкою тетраметілсілана (ТМС) як внутрішнього стандарту.

Структура сполук (I) - (VI) підтверджена методами ІЧ і ^1H ЯМР спектроскопії. Так, у разі найпростішого заступника ($R = \text{H}$), для сполуки (III) в ІЧ спектрі спостерігаються характерні смуги поглинання SO_2 - групи в області ν 1170 і 1370 cm^{-1} . В ^1H ЯМР спектрах сполук (I) - (VI), знятих в дейтерохлороформі, спостерігаються сигнали метинових протонів в області δ 3,55 - 4,00 м.д., метиленових протонів в області δ 3,20 - 3,40 м.д., характерний мультиплет ароматичних протонів в області δ 6,40 - 7,30 м.д., а також сигнал синглетного протону в області δ 8,00 - 8,20 м.д. Сполуки (I) - (VI) мають постійну температуру плавлення і плавляться без розкладання.

Використані в роботі розчинники марки «ч» очищали за відомими методиками [5, 6], сполуки марки «хч» і «чда» використовували без додаткового очищення. Рідкі реактиви категорії чистоти «ч» перед використанням переганяли, а тверді двічі перекристалізували.

Прискорені корозійні випробування досліджували гравіметричним методом згідно експериментальної методики [7] на 3-х паралельних сталевих зразках. Агресивне середовище - водний розчин фосфорної кислоти, температура при випробуваннях - 60 $^{\circ}\text{C}$, концентрація досліджених сполук в середовищі - 3 г/л, тривалість експерименту - 1 година. Зміну зовнішнього вигляду зразка та наявність продуктів корозії оцінювали візуально.

Корозійно-електрохімічні випробування [7] проводили в слабофосфорнокислому розчині та у зразках-витяжках інгібувальних сполук. Їх готували, додаючи кожен з синтезованих сполук до модельного агресивно-корозійного розчину, який відстоювали і фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію. З розчинів для зняття поляризаційних кривих в потенціостатичному режимі не видалявся кисень. Після добавлення модельного розчину в закриту електрохімічну комірку електрод витримували до встановлення стаціонарного потенціалу, а потім знімали катодні і анодні поляризаційні криві кожні дві хвилини: в катодній області зі швидкістю 0,02 В, в анодній області - 0,01 В. Для досліджень використовували потенціостат П-5827 М, з'єднаний з комп'ютером, та триелектродну електрохімічну комірку з робочою площею зразка 1 cm^2 , насичений каломельний електрод порівняння та допоміжний платиновий. Кінетичні залежності потенціалу корозії та поляризаційні криві записували за допомогою спеціально розробленої програми. Швидкість корозії визначалася методом

поляризаційного опору.

Антимікробна дія сполук вивчалася у відношенні п'яти музейних штамів грам-позитивних і грам-негативних мікроорганізмів (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*) методом серійних розведень за загальною методикою визначення чутливості мікроорганізмів до хіміотерапевтичних препаратів [8].

Результати дослідження.

Відомо, що протикорозійні властивості азот- і сірковмісних сполук пов'язано з їх складом і концентрацією, знаком і величиною поверхні металу, природою і концентрацією корозійного середовища. Захисна дія 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів у агресивно-корозійному середовищі можна описати в рамках відомої адсорбційно-блокувальної моделі [9]. Інгібування кислотної корозії сполуками цього класу пов'язують з їх адсорбцією на поверхні металу за рахунок декількох реакційно-адсорбційних центрів: неподілених електронних пар атомів азоту і сірки, π -електронів ароматичних кілець і блокувальним (стерічним) ефектом замісників.

Аналіз отриманих результатів прискорених корозійних випробувань (табл.1) показує, що досліджувані сполуки (I) - (VI), згідно з загальноприйнятою шкалою ефективності дії інгібіторів в кислих середовищах, забезпечують хороший захист сталі 20 в модельних розчинах фосфорної кислоти. Електростатичну взаємодію досліджуваних добавок катіонного типу утруднено, тому можна припустити домінуючий внесок специфічної адсорбції в захисну дію сполук.

Таблиця 1. Результати прискорених корозійних випробувань (швидкість корозії (K), захисний ефект (Z)) сталі 20 в інгібованих модельних фосфорнокислих розчинах ($t = 60$ °C, $C_{інг} = 3$ г/л, $\tau = 1$ год).

Сполука	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	Контроль
$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{г}$	3,5	1,8	3,3	4,4	3,7	3,2	191
$Z, \%$	95,2	95,5	93,5	98,5	97,3	94,9	-

Для з'ясування протикорозійних властивостей синтезованих сполук досліджено потенціометричним методом їх корозійно-електрохімічну поведінку та оцінено корозійну тривкість за величинами густини струмів корозії.

В умовах електрохімічної корозії поверхня сталі набуває в середовищі фосфорної кислоти позитивний заряд. З аналізу поляризаційних досліджень (табл. 2) слід, що з ростом концентрації речовин корозійний струм зменшується, нахили катодних тафелєвських ділянок (b_k) збільшуються, а нахили анодних тафелєвських ділянок (b_a) збільшуються або

залишаються незмінними в порівнянні з фоном. Це свідчить про утруднення протікання анодного і катодного процесів корозії.

Таблиця 2. Результати корозійно-електрохімічних досліджень сполук (I) - (VI) ($C = 0,5; 1; 1,5$ г/л, сталь 20, $t = 60$ °C, розчин $4N$ H_3PO_4)

Сполука	Концентрація C , г/л	Коефіцієнти Тафеля		Густина струму корозії $i_{кор} \cdot 10^4$, А/см ²	Захисна дія Z , %
		b_k , В	b_a , В		
(I)	0,5	0,14	0,08	0,19	90,3
	1,0	0,14	0,08	0,17	93,2
	1,5	0,15	0,08	0,15	95,1
(II)	0,5	0,16	0,07	0,16	90,9
	1,0	0,16	0,09	0,14	94,3
	1,5	0,18	0,09	0,12	95,5
(III)	0,5	0,15	0,06	0,15	91,7
	1,0	0,17	0,09	0,13	92,6
	1,5	0,19	0,10	0,12	93,1
(IV)	0,5	0,14	0,07	0,18	89,9
	1,0	0,14	0,07	0,16	91,6
	1,5	0,18	0,08	0,13	97,7
(V)	0,5	0,14	0,07	0,21	87,7
	1,0	0,14	0,07	0,19	94,3
	1,5	0,18	0,09	0,16	96,8
(VI)	0,5	0,15	0,08	0,30	87,7
	1,0	0,16	0,08	0,21	93,9
	1,5	0,17	0,10	0,18	94,7
Чистий розчин H_3PO_4	—	0,15	0,06	1,5	—

По механізму захисної дії досліджувані сполуки (I) - (VI) належать до інгібіторів змішаної дії. Зростання захисного ефекту зі збільшенням концентрації інгібіторів підтверджує адсорбційний механізм їх дії. При накладенні поляризації інгібітори збільшують поляризацію обох електродних процесів, зміщують стаціонарний потенціал корозії. Розрахунок кінетичних параметрів електродних реакцій наведено в табл.3.

В інтервалі pH від 1 до 3 відновлення водню на сталі в кінетичній області лімітується стадією розряду, а в присутності сполук (I) і (II) - сумірною стадією розряду і рекомбінації, що свідчить про скрутне протікання катодної реакції. Анодне розчинення сталі в тому ж інтервалі

pH (1 - 3) для модельного розчину протікає по схемі Бокріса ($\frac{\partial \lg i}{\partial [OH^-]} = 0,78$), порядок реакції

по гідроксид-іонам OH^- близький до одиниці, $b_a = 0,04$, а в присутності досліджуваних сполук ($C = 1$ г/л) порядок зменшується за рахунок зниження каталітичної дії OH^- іона: для сполуки

(I) ($\frac{\partial \lg i}{\partial [OH^-]} = 0,50$), для сполуки (II) ($\frac{\partial \lg i}{\partial [OH^-]} = 0,47$).

Таблиця 3. Кінетичні параметри катодної і анодної реакції (сталь 20, $C_{ine} = 0,5$ г/л, розчин H_3PO_4 , $pH = 1 - 3$).

Сполука	Катодна реакція			Анодна реакція			
	$\frac{\partial \lg i}{\partial pH}$	$\frac{\partial E}{\partial pH}$	$\frac{\partial \eta}{\partial pH}$	$\frac{\partial \lg i}{\partial pH}$	$\frac{\partial E}{\partial pH}$	$\frac{\partial \eta}{\partial pH}$	$\frac{\partial \lg i}{\partial [OH^-]}$
Контроль	0,90	0,12	0,08	0,07	0,06	0,03	0,90
(I)	0,50	0,13	0,07	0,05	0,07	0,04	0,70
(II)	0,40	0,12	0,06	0,04	0,09	0,06	0,65

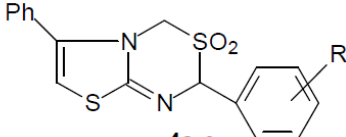
Залежність (b_a) від концентрації $[H_2PO_4]^-$ - іона в розчинах з $pH = 1 - 3$ і швидкості анодного розчинення сталі від концентрації цього іону свідчить про участь в анодній реакції не тільки OH^- - іона, а й $[H_2PO_4]^-$ - іона. У розчинах з постійним значенням $pH = 1,1$ швидкість анодного розчинення сталі визначається концентрацією фосфат-іонів; з ростом концентрації фосфат- іона швидкість анодного розчинення збільшується. Порядок реакції розчинення сталі по фосфат-іонам, розрахований з поляризаційних кривих в розчинах з $pH = 1,1$, близький до двох, а в присутності сполук (I) і (II) порядок менше двох за рахунок зниження каталітичної дії фосфат-іонів. Це, мабуть, говорить про конкуруючу адсорбцію сполук, які проявляють протикорозійну активність з фосфат-іонами на поверхні сталі в агресивно-корозійному кислому середовищі.

Результати прискорених корозійних випробувань у цілому погодяться з даними електрохімічних досліджень.

Антимікробна дія сполук (I) - (VI) вивчалася у відношенні п'яти музейних штамів грам-позитивних і грам-негативних мікроорганізмів (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*). Результати випробувань наведені в табл. 4 і свідчать про те, що сполуки (IV) і (V) проявляють бактеріостатичну дію на п'яти бактеріальних культурах (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*), бактеріцидну дію на трьох культурах (*Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Salmonella typhimurium* 353), але сполука (V) має кращі бактеріостатичні властивості.

Сполуки (I), (II) також проявляють бактеріостатичну дію. У той же час сполуки (III) і (VI) виявились малоефективними як антибактеріальний препарат. Вони володіють вираженою бактеріостатичною дією лише стосовно культури *Staphylococcus aureus* 209 та *Bacillus anthracoides*. Порівняльний аналіз з аналогічним дослідження інших інгібіторів показав помітно більшу активність синтезованих сполук.

Таблиця 4. Антимікробна активність синтезованих 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів.

Бактеріальна культура	Бактеріальна активність						
		R = NMe ₂ (I)	R = OMe (II)	R = H (III)	R = Br (IV)	R = Cl (V)	R = NO ₂ (VI)
<i>Staphylococcus aureus</i> 209	Бактеріостатична	64	125	250	16	250	-
	Бактеріцидна	-	-	-	250	125	-
<i>Escherichia coli</i> M-17	Бактеріостатична	64	64	-	32	250	-
	Бактеріцидна	-	-	-	500	500	-
<i>Bacillus anthracoides</i>	Бактеріостатична	125	64	-	64	64	250
	Бактеріцидна	-	-	-	-	-	-
<i>Salmonella typhimur</i> 353	Бактеріостатична	125	125	-	64	125	-
	Бактеріцидна	-	-	-	500	500	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Бактеріостатична	500	64	-	250	125	-
	Бактеріцидна	-	-	-	-	-	-

Висновки.

1. Комплексом методів (електрохімічний, гравіметричний) встановлено високу протикорозійну дію сполук нового класу - 1,3-тіазолотіадіазин-S,S-діоксидів, як перспективних інгібіторів корозії в агресивно-корозійному середовищі фосфорної кислоти. Ступінь захисту при цьому досягає 98,5%.

2. На підставі розрахунків кінетичних параметрів катодної і анодної реакції показано конкуруючу адсорбцію синтезованих сполук з фосфат-іонами, концентрація яких визначає швидкість анодного розчинення сталі в агресивно-корозійному кислому середовищі.

3. Виявлено антимікробну дію сполук (I) - (VI) у відношенні п'яти музейних штамів *Staphylococcus aureus* 209, *Escherichia coli* M-17, *Bacillus anthracoides*, *Salmonella typhimurium* 353, *Pseudomonas aeruginosa*. Кращі бактеріостатичні властивості має сполука (V).

Список літератури.

1. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry. A review // *Corr. Sci.* – 2014. – 86, № 9. – P. 17–41.
2. Sastri V. S. Green corrosion inhibitors: Theory and Practice. – New Jersey: Wiley, 2011. – 328 p.
3. Kuznetsov, Yu. I. Organic inhibitors of corrosion of metals [Text] / Yu. I. Kuznetsov. – New York : Plenum Press, 1996. – 283 p.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В. А. Климова. М. : Химия, 1967. 207 с.

5. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. М. : Мир, 1976. 542 с.
6. Органические растворители [Текст] / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М. : ИЛ, 1958. 520 с.
7. Дорошенко, Т. Ф. Параметры электронной структуры и защитное действие соединений пиридинового ряда [Текст] / Т. Ф. Дорошенко, Ю. Г. Скрыпник, С. Н. Лящук // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 543-549.
8. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. – М.: Мир, 1972. – 317 с.
9. Дорошенко Т.Ф., Лящук С.Н. Исследование противокоррозионной активности N-алкилзамещенных азасультонов в кислой среде // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. - Випуск 15(163). - Донецьк: ДонНТУ, 2010. - С. 20-25.