

## ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 8-ОКСИХІНОЛІНУ

Т. Ф. ДОРОШЕНКО<sup>1</sup>, С. М. ЛЯЩУК<sup>1</sup>, О. М. ШЕВЧЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, Донецьк;

<sup>2</sup> Донбаська національна академія будівництва і архітектури, Макіївка

Для пошуку нових комплексних інгібіторів кислотної корозії сталей за підходом QSPR у сірчаній кислоті досліджено протикорозійні властивості зразків арилсульфонових ефірів 8-оксихіноліну й порівняно їх електронні характеристики з даними квантово-хімічних розрахунків у напівемпіричному наближенні PM7. Вивчено серію ефірів: нафталін-1-іл-бензолсульфонат (1), 4-метилбензолсульфонат (2), 4-нітробензолсульфонат (3), 2-метилбензолсульфонат (4), нафталін-1-сульфонат (5) і, для зіставлення, – вихідну сполуку – 8-оксихінолін (0). Зразки зі сталі 20 випробувано у модельному корозивному середовищі гравіметричним методом за таких умов: 0,1 М розчин сірчаної кислоти, температура середовища 55°C, тривалість експерименту 2,5 h (у вібраційному режимі), концентрація сульфонових ефірів 0,01 mol/l. Встановлено таку послідовність підвищення протикорозійної активності сполук: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5), що повністю відповідає зміні молекулярного об'єму й Вандер-Ваальсівської площі поверхні молекул, розрахованих у наближенні PM7. Цей факт свідчить про домінування цих дескрипторів під час аналізу впливу структури ефірів на їхні протикорозійні властивості. Встановлено, що всі сполуки є також потенційними фунгіцидами, а отже, їх можна використати в комплексних інгібіторних композиціях як додатки у захисні лакофарбні антикорозійні покриття.

**Ключові слова:** кислотна корозія, інгібітори, гетероциклічні сполуки, арилсульфоніл-8-оксихіноліни, квантово-хімічні розрахунки, метод PM7.

Надійним, економічним і часто безальтернативним способом захисту металів від корозії є використання інгібіторів (сполук і композицій на їх основі). Важливий напрямок створення нових інгібіторів корозії – пошук великотоннажних продуктів або напівпродуктів, що містять активний компонент, і його виділення. Ще не вичерпані й шляхи їх розроблення на основі індивідуальних речовин – цільових продуктів хімічних і споріднених з ними виробництв або їх сумішей.

Щоб цілеспрямовано підібрати інгібітори корозії, слід зрозуміти механізми їх дії. Тому розробці теорії інгібіторного захисту приділяють велику увагу [1–6]. Пошук кількісних співвідношень “будова–властивість” передбачає вивчення моделей, що дадуть можливість прогнозувати конкретні фізичні й фізико-хімічні властивості органічних сполук (Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR)). При цьому використовують різні набори дескрипторів: енергію вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вільної (НВМО) молекулярних орбіталей, часткові заряди на атомах і часткові порядки зв'язків, енергії катіонної, аніонної та радикальної локалізації, дипольний момент розподілу електростатичного потенціалу.

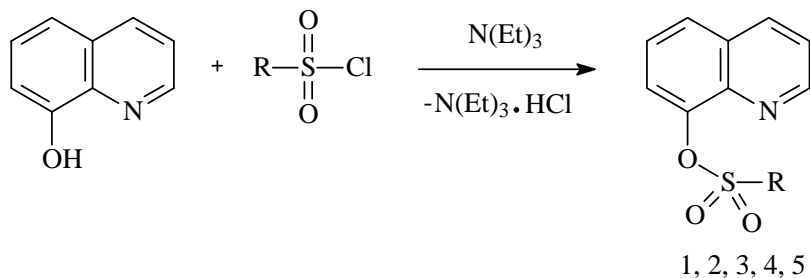
Використовуючи відомі теоретичні уявлення, вважатимемо, що азотовмісні сульфонові естери мають низку спільних властивостей, притаманних іншим естерам сульфокислот (стійкі до кислотного впливу середовища, пластифікатори і фунгіциди), і одночасно ефективні в агресивних середовищах. Такі складні ефіри – перспективні компоненти промислових захисних покриттів та протикорозійних композицій.

Контактна особа: Т. Ф. ДОРОШЕНКО, e-mail: tatyana-f@ukr.net

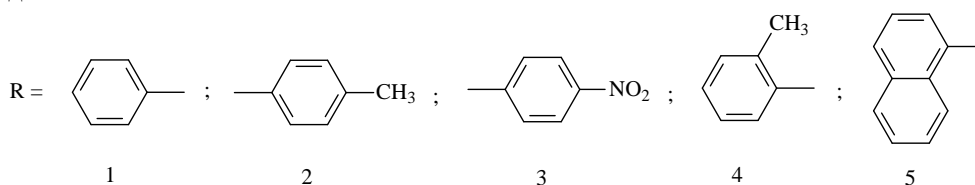
Мета праці – дослідити протикорозійні властивості нового класу речовин – сульфонових естерів 8-оксихіноліну – в корозивно-агресивному сірчанокислотному середовищі та зв'язок їх електронних характеристик з даними квантово-хімічних розрахунків у напівемпіричному наближенні PM7.

**Експериментальна частина.** Арилсульфоніл-8-оксихіноліни синтезували за реакцією арилсульфохлоридів з 8-оксихіноліном у присутності триетиламіну в середовищі сухого хлороформу [7], а сульфонові ефіри 8-оксихіноліну – за загальною методикою. До розчину (0,01 mol 8-оксихіноліну і триетиламіну в 200 ml бензолу) у тригорловій колбі з механічною мішалкою і термометром краплями впродовж 30 min за інтенсивного перемішування при 10°C додавали розчин 0,01 mol арилсульфохлориду в 50 ml бензолу. В результаті екзотермічної реакції розчин забарвлювався в темний колір і випадав осад гідрохлориду триетиламіну. Реакційну суміш перемішували 3 h, відфільтровували, фільтрат випарювали під зниженим тиском. Кристалічний залишок двічі очищували перекристалізацією з етанолу або ізопропанолу. Одержали безбарвні голчасті кристали цільових продуктів з чіткими температурами плавлення, які розчинні й стійкі у кислому середовищі, повільно гідролізуються у лужному, легко алкілюються за атомом азоту. Виходи складних ефірів складали 85...95%.

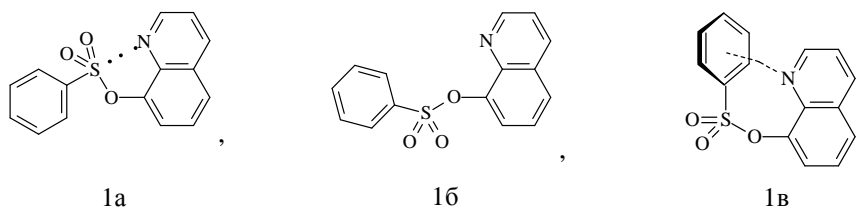
Синтезовані сполуки ідентифікували за результатами елементного аналізу, ІЧ-спектрами (спектрометр "Perkin Elmer-180") і спектрами 1H ЯМР (прилад "Gemini-200" фірми Varian (США)). Розчинники марки "хч" і "чда" використовували без додаткового очищення, а марки "ч" очищали [7]. Алкансульфохлориди синтезували, застосовуючи відомі результати [7] (вихід 50...90%), а арилсульфоніл-8-оксихіноліни – за такою схемою:



де



Методами квантової хімії вивчали також такі конформери бензолсульфоніл-8-оксихіноліну:



Для порівняльного аналізу досліджували протикорозійні властивості в аналогічних умовах вихідної сполуки – 8-оксихіноліну (0).

Корозійні випробування зразків зі сталі 20 розміром 25×15×2 mm виконували у модельному корозивно-агресивному середовищі (0,1 М розчин сірчаної кислоти, температура середовища 55°C, тривалість експерименту у вібраційному режимі термостата 2,5 h, концентрація речовини 0,01 mol/l). Зразки підвішували на скляні гачки й підвіски, поміщали у хімічний стакан з корозивним середовищем та інгібітором. Після експерименту їх промивали дистильованою водою, видаляли продукти корозії, ще раз промивалися та висушували.

Швидкість корозії ( $g/(m^2 \cdot h)$ ) зразків розраховували за формулою

$$K = (m_0 - m) / (S \cdot \tau),$$

де  $S$  – площа поверхні зразка,  $m^2$ ;  $\tau$  – час випробування, h;  $m_0$  і  $m$  – маса зразків до та після експерименту, g.

Ефективність гальмування корозії (в %) оцінювали за індексом ступеня захисту:

$$Z = (K_0 - K) / K_0 \cdot 100\%,$$

де  $K_0$  та  $K$  – відповідно швидкість корозії в середовищі без інгібітора та з ним.

За допомогою програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [8] аналізували віртуальну бібліотеку досліджених сполук на потенційний біологічний ефект.

Щоб вивчити зв'язок структури інгібіторів з їх протикорозійною активністю, визначали будову арилсульфоніл-8-оксихінолінів та їх електронні властивості у наближенні PM7 [9] за програмою MOPAC2012, використовуючи інтерфейс програми Facio-15.1.1 [10]. У всіх випадках оптимізували геометрію конкретної сполуки, ентальпію утворення і ефективні заряди на атомах.

**Результати та їх обговорення.** Неподілена електронна пара в атомі азоту забезпечує міцнішу адсорбцію азотовмісної молекули на металі. Однак суттєвим чинником адсорбції за атомом азоту є також електронна щільність. Відмінності протикорозійної активності розглянутих інгібіторів (табл. 1) пов'язані з будовою цих молекул і особливостями механізму їх захисної дії. Кислотна корозія сповільнюється через адсорбцію інгібітора на поверхні металу, оскільки утворюються реакційні адсорбційні центри (неподілені електронні пари атомів азоту,  $\pi$ -електрони ароматичних кілець), та виникає блокування (стеричний ефект) молекул – екранування поверхні металу від агресивного середовища.

**Таблиця 1. Характеристики досліджених сполук, одержані у напівемпіричному наближенні PM7**

Структура	$H_f$ , kJ/mol	$\mu$ , D	$S_{vdw}$ , $\text{Å}^2$	$V_{vdw}$ , $\text{Å}^3$	$q(S)$ , a.u.	$q(N)$ , a.u.	$W(S-N)$	$Z$ , %
1a	-160,03	2,35	282,80	309,40	+2,392	-0,335	0,0121	88,4
1б	-159,58	2,81	281,11	310,55	+2,331	-0,334	0,0071	89,8
1в	-157,58	4,92	275,03	313,80	+2,366	-0,351	0,0007	83,3
2	-204,94	3,07	301,76	331,45	+2,393	-0,334	0,0121	93,9
3	-173,05	4,94	310,25	340,01	+2,384	-0,348	0,0148	96,8
4	-202,89	2,58	292,33	330,03	+2,390	-0,332	0,0063	90,1
5	-43,89	3,07	327,34	367,00	+2,387	-0,334	0,0073	98,7
0	11,41	2,70	170,97	170,21	–	-0,373	–	69,8

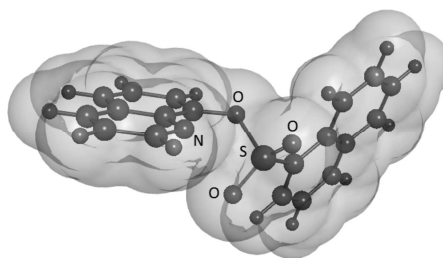
**Примітка.**  $H_f$  – ентальпія утворення;  $\mu$  – дипольний момент;  $S_{vdw}$  – площа поверхні молекули;  $V_{vdw}$  – Ван-дер-Ваальсівський об'єм молекули;  $q(S)$ ,  $q(N)$  – ефективний заряд на атомі сірки та азоту;  $W(S-N)$  – порядок зв'язку сірка-азот (коефіцієнт Відберга).

Виявили (табл. 1), що всі сполуки, отримані під час арилсульфонування 8-оксихіноліну (в тому числі й 8-оксихінолін), мають суттєвий дипольний момент ( $\mu = 2,35 \dots 4,94$  D), що сприяє дипольній орієнтації молекул під час адсорбції на поверхні металу, посиленню зв'язку інгібітор–метал, а отже, поліпшенню протикорозійних властивостей.

У арилсульфоніл-8-оксихінолінах також в 1,5–2 рази збільшуються об'єм ( $V_{vdw}$ ) і площа поверхні ( $S_{vdw}$ ), доступні розчиннику. Тому під час адсорбції на поверхні металу зростає блокувальний ефект (екранування поверхні металу від компонентів корозивно-агресивного середовища) (див. рисунок).

Оптимізовані у наближенні PM7 структура та Ван-дер-Ваальсівська поверхня хінолін-8-іл-нафталін-1-сульфонату (сполука (5)).

Structure and Van der Waals surface of quinolin-8-yl-naphthalene-1-sulfonate (compound (5)) optimized by PM7 approximation.



Щоб знайти ефективні економічно доступні антикорозійні засоби, необхідно зіставити теоретичні розрахунки з експериментальними. Лабораторні дослідження протикорозійних властивостей похідних 8-оксихіноліну в модельному корозивно-агресивному середовищі загалом підтверджують прогнозовану квантово-хімічними розрахунками їх поведінку як інгібіторів корозії. За протикорозійною активністю ці сполуки можна розмістити в такому ряду: (0)  $\ll$  (1) < (4) < (2) < (3) < (5), який відповідає змінам розрахованих молекулярного об'єму і Ван-дер-Ваальсівської поверхні молекул.

Слід зазначити, що ефективний заряд на атомах сірки  $q(S)$  і азоту  $q(N)$  змінюється несуттєво, а отже, не впливає на протикорозійні властивості сполук. Атом сірки є електрофільним центром, а атоми азоту і кисню – нуклеофільними центрами зв'язування з поверхнею заліза. У всіх випадках порядок зв'язку  $W(S-N)$  дуже слабкий, що свідчить про відсутність їх внутрішньомолекулярної взаємодії. Центрами адсорбції молекул на поверхні заліза є ароматичні системи, орієнтовані паралельно до поверхні заліза через взаємодію електронів всіх подвійних зв'язків з атомами заліза, а також, імовірно, дисоціативну адсорбцію, що сприяє утворенню поверхневих  $\pi$ -комплексів. Результати квантово-хімічних розрахунків молекул (табл. 2) вказують на загальну тенденцію впливу структури досліджених сполук на їх антикорозійні властивості.

**Таблиця 2. Деякі молекулярні індекси серії хінолініл-8-іл-арилсульфонатів, розраховані у наближенні PM7 і показники їх фунгіцидної активності**

Структура	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	$EN$	$\eta$	Антифунгіцидна активність $P_a$
	eV				
1a	-8,886	-0,714	4,801	8,172	0,865
1б	-9,118	-0,902	5,011	8,216	0,876
1в	-9,164	-0,955	5,061	8,209	0,904
2	-8,822	-0,673	4,748	8,149	0,898
3	-9,197	-1,809	5,503	7,388	0,908
4	-8,876	-0,708	4,792	8,168	0,941
5	-8,904	-1,076	4,990	7,828	0,899
0	-8,903	-0,863	4,883	8,040	0,902

Абсолютну електронегативність  $EN$  згідно з Маллікеном визначають як середнє значення потенціалу іонізації  $IP$  і спорідненості до електрона  $EA$ :

$$EN = 1/2 (IP + EA).$$

За значенням  $EN$  можна оцінити здатність молекули притягати електрон. За методом АМ1 величину  $EN$  можна розрахувати для основного електронного стану, використовуючи енергії вищої зайнятої та нижчої вільної молекулярних орбіталей:

$$EN = - 1/2 (E_{ВЗМО} + E_{НВМО}).$$

Абсолютну жорсткість, введenu Паром і Пірсоном, інтерпретували як опір хімічного потенціалу змін під час варіювання кількості електронів:

$$\eta = - (E_{ВЗМО} - E_{НВМО}).$$

Характеристики  $EN$  і  $\eta$  по-різному впливають на захисну ефективність розглянутих молекул – збільшення першої посилює її, а останньої – знижує. Але врахування їх обов'язкове під час кількісного дослідження зв'язку “будова–захисна ефективність” для азотистих гетероциклічних сполук.

Слід підкреслити відповідність між зміною параметрів  $E_{ВЗМО}$ ,  $E_{НВМО}$  і  $\eta$  в ряду арилсульфоніл-8-оксихінолінів. Всі досліджені сполуки є нуклеофілами з типовою для азотовмісних гетероциклічних сполук жорсткістю. Тому їх можна розглядати як потенційні ефективні інгібітори корозії сталей. Найелектрофільнішою і одночасно найменш жорсткою у дослідженому ряду є сполука (3) ( $R$  = паранітробензол), яку можна вважати перспективною як інгібітор кислотної корозії.

Відомо, що серед похідних 8-оксихіноліну є природні та біологічно активні сполуки, придатні для програм молекулярного дизайну та скринінгу, щоб отримати нові молекулярні композиції з прогнозованими властивостями (фармацевтичними та біологічними). У табл. 2 проілюстровано ймовірність прояву ( $P_a$ ) сполуками антифунгіцидної активності. Високі показники  $P_a$  вказують на їх потенційну біологічну активність. Зокрема, досліджені похідні 8-оксихіноліну є потенційними фунгіцидами, тому їх можна розглядати як інгібітори корозії комплексної дії в антикорозійних композиціях.

Аналіз даних табл. 1 і 2 свідчить, по-перше, на користь орбітального, а не зарядового контролю протикорозійної ефективності похідних 8-оксихіноліну, і, по-друге, дає можливість параметри  $E_{ВЗМО}$ ,  $E_{НВМО}$ ,  $EN$  і  $\eta$ , зміна яких найбільше відповідає переходу від найпасивніших до найактивніших представників досліджуваної серії сполук, вважати придатними для теоретичної оцінки реакційної (протикорозійної) здатності арилсульфоніл-8-оксихінолінів.

## ВИСНОВКИ

Синтезовані арилсульфонільні естери 8-оксихіноліну ефективно захищають сталеві зразки від кислотної корозії. Результати лабораторних досліджень підтверджують прогнозовану раніше квантово-хімічними розрахунками їх поведінку як інгібіторів корозії. Вони фунгіцидно активні, тому перспективні як комплексні інгібітори для захисту металевих конструкцій в агресивних корозивних середовищах.

*РЕЗЮМЕ.* С целью поиска новых комплексных ингибиторов кислотной коррозии сталей с использованием подхода QSPR исследованы в серной кислоте антикоррозионные свойства некоторых образцов арилсульфоновых эфиров 8-оксихинолина и проведены их квантово-химические расчеты в полуэмпирическом приближении PM7. Изучена серия эфиров: нафталин-1-ил-бензолсульфонат (1), 4-метилбензолсульфонат (2), 4-нитробензолсульфонат (3), 2-метилбензолсульфонат (4), нафталин-1-сульфонат (5), и для сравнения в тех же условиях – исходное соединение – 8-оксихинолин (0). Образцы из стали 20 испытаны в модельной коррозионной среде гравиметрическим методом при следующих условиях: 0,1 М раствор серной кислоты, температура среды 55°C, длительность эксперимента

2,5 h (в вибрационном режиме), концентрация сульфоновых эфиров 0,01 mol/l. Установлена следующая последовательность возрастания антикоррозионной активности соединений: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5), что полностью соответствует изменениям молекулярного объема и Ван-дер-Ваальсовой площади поверхности молекул, рассчитанных в приближении PM7. Этот факт свидетельствует о доминировании этих дескрипторов при анализе влияния структуры эфиров на их антикоррозионные свойства. Показано, что все соединения являются также потенциальными фунгицидами, а, следовательно, могут использоваться в комплексных ингибиторных композициях в качестве добавки в защитные лакокрасочные антикоррозионные покрытия.

*SUMMARY.* With the aim of search of new complex inhibitors of acid corrosion of steels within the framework of QSPR approaches in corrosion media of sulfuric acid the anticorrosive properties of some samples of acrylsulfonyl esters of 8-oxiquinoline are investigated and is compared with the results of quantum-chemical calculations in semiempirical approximation of PM7. The following series of esters is studied: naphthalen-1-yl benzolsulfonate (1), 4-methylbenzolsulfonate (2), 4-nitrobenzolsulfonate (3), 2-methylbenzolsulfonate (4), naphthalene-1-sulfonate (5) and for comparison in the same conditions 8-oxiquinoline (0). Tests in model corrosion medium of steel 20 samples were carried out by a gravimetric method under the following conditions: 0.1M solution of sulfuric acid, temperature of medium 55°C, time of experiment – 2.5 h (in vibrating mode), concentration of sulfonyl esters was 0.01 mol/l. The following series of anticorrosion activity of compounds is established: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5). This series completely coincides with a series of change of molecular volume and Van-der-Waals areas of the molecules calculated in PM7 approximation. This fact testifies to a dominance of these descriptors under analysis of the influence of structure of studied esters on their anticorrosion properties. It is shown, that all compounds are also potential fungicides and, thus, can be used in the complex inhibitors composition as the additives in protective paint anticorrosion coatings.

1. *Sastri V. S.* Green corrosion inhibitors: Theory and Practice. – New Jersey: Wiley, 2011. – 328 p.
2. *Finsgar M. and 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.
3. *Григорьев В. П., Экилик В. В.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1978. – 182 с.
4. *Решетников С. М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – М.: Химия, 1986. – 144 с.
5. *Куприн В. П., Щербаков А. Б.* Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. – К.: Наук. думка, 1996. – 162 с.
6. *Дорошенко Т. Ф., Скрыпник Ю. Г., Лящук С. Н.* О роли структуры замещенных азидов в ингибировании кислотной коррозии // *Защита металлов.* – 1995. – **31**, № 4. – С. 360–364.
7. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
8. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances / A. Lagunin, A. Stepanchikova, D. Filimonov, V. Poroikov // *Bioinformatics.* – 2000. – **16**, № 8. – P. 747–748.
9. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semi-empirical methods. VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Mol. Model.* – 2013. – **19**, № 1. – P. 1–32.
10. *Pearson R. G.* Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids. – Weinheim: Wiley, 1998. – 356 p.

Одержано 21.06.2016