Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №4 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-4>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/47TVN415.pdf>

DOI: 10.15862/47TVN415 (<http://dx.doi.org/10.15862/47TVN415>)

УДК 620.193

Сикачина Андрей Анатольевич

ФГАОУ ВПО «Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта»

Россия, Калининград¹

Инженер-лаборант кафедры химии

Аспирант

E-mail: sikachina@list.ru

РИНЦ: http://elibrary.ru/author_profile.asp?id=803191

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0695-1750>

Квантовохимическое моделирование адсорбции органических соединений на стали углеродистой конструкционной

¹ 238750, Калининградская обл., г. Калининград, ул. А. Толстого, д. 21а, кв. 38

Аннотация. В публикуемой работе представлен смоделированный при помощи квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.7 при помощи полуэмпирического метода ZINDO/1 процесс адсорбции органических соединений класса уреидов начиная от простого и кончая более сложным, на кластере железа (имеющегося в данном виде стали в количестве 97%). Такой подход, как будет показано далее, с высокой точностью отражает процесс защиты от коррозии с бактериальным контентом путем хемосорбции органического соединения на поверхности металла с образованием комплексного соединения. В процессе исследования были получены и проанализированы глобальные и локальные электрофильностигетероатомов, отражены составы полученных комплексов, освещен график, отображающий зависимость локальной электрофильности от защитного антикоррозийного эффекта (чем больше защитный эффект, тем меньше скорость коррозии).

Ключевые слова: HyperChem; уреиды; защитный эффект; сульфатредуцирующие бактерии; адсорбция; сталь 3; железо; электрофильность.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Сикачина А.А. Квантовохимическое моделирование адсорбции органических соединений на стали углеродистой конструкционной // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №4 (2015)
<http://naukovedenie.ru/PDF/47TVN415.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/47TVN415

Цель исследования: поиск зависимости между защитным эффектом от коррозии и величинами квантово-химических дескрипторов адсорбционных комплексов, получающихся как продукты донорно-акцепторного взаимодействия органического соединения с атомами железа, что дает предсказательную базу для предварительных исследований органического соединения как ингибитора коррозии.

Актуальность исследования: способствование развитию поиска органических соединений, могущих выступать как ингибиторы коррозии, который в настоящее время ведется не столько путем постановки непосредственного лабораторного эксперимента, но и путем все большего вовлечения аспектов численного эксперимента, наиболее современные из которых - квантовохимическое моделирование адсорбции органического соединения на металле.

Методика эксперимента: Структурные формулы исследуемых уреидов показаны на рисунке 1.

Рис. 1. Структуры исследуемых уреидов

Защитный эффект против микробиологической коррозии оказался следующим (табл. 1); для сравнения в скобках отображены соответствующие скорости коррозии².

Табл. 1

Защитные эффекты против сероводородной коррозии в присутствии сульфатредуцирующих бактерий, находившихся в закрытой системе в среде Постгейта с привнесенными концентрациями ингибиторов

Код ингибитора	Концентрация ингибитора:		
	1 mMol · dm ⁻³	2 mMol · dm ⁻³	10 mMol · dm ⁻³
	Защитный эффект, % (Скорость коррозии, g/(m ² · day))		
U1	20 (2,8)	29 (2,5)	34 (2,3)
U2	26 (2,6)	29 (2,5)	40 (2,1)
U3	43 (2,0)	54 (1,6)	71 (1,0)

Численный эксперимент выполнялся при помощи квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.7, используя встроенные, очень развитые, средства визуализации. Структура каждого из 3 представителей уреидов (U) для нахождения оптимальной конформации подготавливалась методом молекулярной механики OPLS (наиболее точно отражает нековалентные взаимодействия), затем применялся полуэмпирический метод AM/1,

² Величина защитного эффекта от коррозии обратно пропорциональна скорости коррозии.

которым задавалась базовая конфигурация соединения и набор парциальных эффективных зарядов.

Научная новизна проводимого исследования заключается в привлечении более информативного приближения донорно-акцепторного взаимодействия ОС с атомами железа, для подобного расчета был применен полуэмпирический ZINDO/1. Программно вычислялись: заряды на гетероатомах через анализ заселенностей Малликена, энергии граничных орбиталей³. Из них выводились глобальные и локальные величины электрофильности уреидов. Локальные электрофильности, вычислены, вследствие симметричности соединений, с предварительным суммированием зарядов на симметрично расположенных гетероатомах.

Результаты и обсуждение: Простейшие формулы уреидов и полученных железокомплексов показаны в таблице 2.

Табл. 2

Формулы железокомплексов уреидов; для сравнения приведены также формулы исходных веществ

Коды уреидов	Формулы уреидов	Формулы комплексов уреидов
U1	C ₄ H ₄ O ₂ N ₂ S	Fe ₉ C ₄ H ₄ O ₂ N ₂ S
U2	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂ S	Fe ₈ C ₄ H ₆ O ₂ N ₂ S
U3	C ₁₄ H ₁₄ O ₆ N ₂ S	Fe ₁₄ C ₁₄ H ₁₄ O ₆ N ₂ S

Донорные свойства гетероатомов отражены величинами глобальной и локальной электрофильности (рассмотрены только исходные ОС). Чем выше последние, тем большее участие принимают в целом уреиды (глобальная электрофильность) и их атомы (локальная) в процессе адсорбции на поверхности металла (табл. 3).

Табл. 3

Величины глобальных электрофильностей

Коды уреидов	$\phi_{\text{глоб}}$ уреидов
U1	3.726
U2	3.534
U3	3.945

Из представленной таблицы очевидно, что электрофильность рассматриваемых соединений-уреидов падает в ряду U3-U1-U2. Здесь происходит падение количества электронов, могущих донироваться на поверхность металла, число кратных связей уменьшается.

Локальная электрофильность напрямую зависит от процесса адсорбции. В таблице отражены локальные величины электрофильности, обусловленные суммарными зарядами на симметрично расположенных атомах уреидного фрагмента ($\Sigma_U \Delta q_{\text{э}}$) и гидрохинонного ($\Sigma_H \Delta q_{\text{э}}$) — таблица 3.

³ Автор не ставил цели отображение и рассмотрение программно-вычисляемого контента.

Табл. 3

Величины локальных электрофильностей

Обозначения уреидов	Локальные электрофильности, обуславливаемые зарядами на симметрично расположенных атомах			
	$\omega_{\Sigma U \Delta q_N}$	$\omega_{\Sigma U \Delta q_O}$	$\omega_{\Sigma U \Delta q_S}$	$\omega_{\Sigma_H \Delta q_O}$
U1	1,658	1,710	1,036	—
U2	1,622	1,537	0,495	—
U3	1,815	1,200	-1,148	0,611

Так, в U1 распределение величин электрофильности такого типа следующее $\omega_{\Sigma U \Delta q_O}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_N}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_S}$, а в структурно подобном U2 (а также в U3, включающем заместитель) следующее: $\omega_{\Sigma U \Delta q_N}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_O}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_S}$. В первом случае это можно объяснить наличием мезомерного эффекта во всей цепи (как в бензоле), и на атомы кислорода перетекает большая электронная плотность со всей молекулы благодаря высокой электроотрицательности кислорода, ω которого растет, остальные же атомы обедняются электронной плотностью и поставляют свои электронные пары на незаполненные d-подуровни металла не столь активно. В U2 между атомами углерода химическая связь является ординарной, и мезомерный эффект может проявляться лишь на части молекулы. Тогда решающее значение в процессе хемосорбции имеет атом азота как менее электроотрицательный. Но, поскольку эффект сопряжения в молекуле U2 охватывает и атомы карбонильного кислорода, «второе место» принадлежит им.

Указанная в молекуле U2 последовательность сохраняется в молекуле U3. Ослабление локальной электрофильности здесь выражено наиболее сильно, в то время, как в предыдущих рассмотрениях подобное ослабление было для U1 в диапазоне ... — $\omega_{\Sigma U \Delta q_N}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_S}$, а в молекуле U2 — в диапазоне ... — $\omega_{\Sigma U \Delta q_O}$ — $\omega_{\Sigma U \Delta q_S}$.

Судя по распределению локальной электрофильности, в молекуле U3, вероятнее всего, электронная плотность перетекает от заместителя (фрагмента гидрохинона) к основной цепи (уреидной), поскольку вычисленная $\omega_{\Sigma_H \Delta q_O}$ сильно понижена, что может быть в результате 2 одновременных реакций: первая упомянута выше, а вторая — это нековалентное взаимодействие заместителя с атомами железа.

Зависимость между локальной электрофильностью атома серы и защитным эффектом от коррозии следующая (рисунок 2).

Рис. 2. Графическая зависимость вида « $\Sigma U \Delta q_S$ — Z%

Согласно рисунку 2 (со сгенерированными компьютером линейными линиями тренда), защитный эффект от коррозии растет тем больше, чем ниже локальная электрофильность атома серы. Нуклеофильность, соответственно, при этом должна расти (что доказывает участие этого атома в электросорбции). Интересно, что в случае возникновения защитных эффектов 31%, 41%, 51% локальная электрофильность атома серы не должна меняться. Это происходит, очевидно, потому, что атом серы выступает «мостиковым» и практически не участвует в связи с атомами железа.

Вывод: В результате исследования было выяснено, что примененный квантовохимический подход дает точную зависимость между локальной электрофильностью отдельно взятого атома и защитным эффектом от коррозии, что представляется ценным, поскольку полуэмпирический подход не требует существенных затрат ресурсов вычислительного кластера и времени. Таким же образом может быть исследовано поведение в этом аспекте других атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Georgiy Beloglazov, Andrey Sikachina, John Makangara. Modelling macroscopic properties of organic species on the basis of quantum chemical analysis (on an example of inhibiting efficiency against corrosion) // Online Published; URL: <http://dx.doi.org/doi:10.5539/NovemberXX,2011>.
2. Аббасов В.М., Мамедов И.А., Абдуллаев Е. М. Защита стали от сероводородной коррозии с применением бактерицидов // Защита металлов - 1995. Т. 31. №2 - стр 206-208.
3. Гориленко Н.Н. Влияние коррозии стали на развитие смешанной культуры сульфатредукторов // Коррозия и защита металлов. Межвузовский тематический сборник научных трудов – Вып. 7 - Калининград, 1988.
4. Колесникова Н.В. Влияние производных сульфаниламидов и уреидов на электроосаждение сплава Ni-Mn, его коррозию в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и мицелиальных грибов и абсорбцию водорода - Автореферат канд. хим. наук, Калининград, 2004. - 17 с.
5. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.: Химия, 1988, 544 с.
6. Погребова И.С., Пурин Л.М., Козлова И.А. и др. Электрохимические и биологические аспекты стабилизации процессов коррозии металлов в агрессивных средах // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2000 – Т. 2. №1 – стр. 479-481.
7. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Егорова Н.С. - М.: Изд-во МГУ, 1985 – стр. 95-191
8. Сикачина А.А. Анализ противомикробной активности аминополикарбонатов и аминополифосфонатов в среде модельной системы «дистиллированная вода / толуол» // Глобальный научный потенциал— 2015 - № 5 - С. 212–218.
9. Сикачина А.А., Белоглазов С.М. Комплексоны-полиаминополикарбонатовые кислоты: квантовохимическое и статистическое исследование молекул и их серий // Современные научные исследования и инновации. 2014. №7.
10. Сикачина А.А. Квантово-химическое моделирование реакции различных форм 2-аминопропановой кислоты с атомами железа // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2015. - №6. - С. 102–106.

Рецензент: Белоглазов Сергей Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры химии БФУ им. И. Канта, заслуженный деятель наук СССР и РФ.

Sikachina Andrey Anatol'evich

Federal state Autonomous educational institution of higher professional education Immanuel Kant
Baltic Federal University, Russia, Kaliningrad
Russian Federation, Kaliningrad
E-mail: sikachina@list.ru

Quantum-chemical modeling adsorption of organic compounds on carbon structural steel

Abstract. In published work presents modeled using quantum chemical package HyperChem version 8.0.7 using the semiempirical method ZINDO/1, the process of adsorption of organic compounds class ureido ranging from simple to more complex, a cluster of iron (present in the steel in amounts of 97%). This approach, as will be shown, with high accuracy reflects the process of corrosion protection with bacterial content by chemisorption of organic compounds on the metal surface with the formation of complex compounds. In the research process were obtained and analyzed global and local electrophilicity heteroatoms, reflects the composition of the complexes, lit a graph showing the dependence of the local electrophilicity from protective anti-corrosion effect.

Keywords: HyperChem; ureide; the protective effect of sulphate-reducing bacteria; adsorption; steel St3; iron; electrophilicity.

REFERENCES

1. Georgiy Beloglazov, Andrey Sikachina, John Makangara. Modelling macroscopic properties of organic species on the basis of quantum chemical analysis (on an example of inhibiting efficiency against corrosion) // Online Published; URL: <http://dx.doi.org/doi:10.5539/NovemberXX,2011>.
2. Abbasov V.M., Mamedov I.A., Abdullaev E. M. Zashchita stali ot serovodorodnoy korrozii s primeneniem bakteritsidov Zashchita metallov - 1995. T. 31. №2 - str 206-208.
3. Gorilenko N.N. Vliyanie korrozii stali na razvitie smeshannoy kul'tury sul'fatreduktorov // Korroziya i zashchita metallov. Mezhevuzovskiy tematicheskii sbornik nauchnykh trudov – Vyp. 7 - Kaliningrad, 1988.
4. Kolesnikova N.V. Vliyanie proizvodnykh sul'fanilamidov i ureidovnaelektroosazhdenie splava Ni-Mn, ego korroziyu v prisutstvii sul'fatredutsiruyushchikh bakteriy i mitselial'nykh gribov i absorbttsiyu vodoroda - Avtoreferat kand. khim. nauk, Kaliningrad, 2004. - 17 s.
5. Kompleksy i kompleksy metallov / N.M. Dyatlova, V.Ya. Temkina, K.I. Popov. M.: Khimiya, 1988, 544 s.
6. Pogrebova I.S., Purin L.M., Kozlova I.A. i dr. Elektrokhimicheskie i biologicheskie aspekty stabilizirovaniya protsessov korrozii metallov v agressivnykh sredakh Fiziko-khimicheskamekhanikamaterialiv – 2000 – T. 2. №1 – str. 479-481.
7. Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po mikrobiologii / Pod red. Egorova N.S. - M.: Izd-vo MGU, 1985 – str. 95-191
8. Sikachina A.A. Analiz protivomikrobnoy aktivnosti aminopolikarbonatov i aminopolifosfonatov v srede model'noy sistemy «distillirovannaya voda / toluol» // Global'nyy nauchnyy potentsial— 2015 - № 5 - C. 212–218.
9. Sikachina A.A., Beloglazov S.M. Kompleksy-poliaminopolikarbonovye kisloty: kvantovokhimicheskoe i statisticheskoe issledovanie molekul i ikh seriy // Sovremennyye nauchnye issledovaniya i innovatsii. 2014. №7.
10. Sikachina A.A. Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie reaktsii razlichnykh form 2-aminopropanovoy kisloty s atomami zheleza // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. - 2015. - №6. - C. 102–106.