DOI: 10.17117/nv.2015.03.101

Поступила (Received): 09.09.2015

<http://ucom.ru/doc/nv.2015.03.101.pdf>

post@kantiana.ru

Сикачина А.А.**Адсорбция фенолсульфидов на стали, действующих как ингибиторы коррозии в водно-солевых средах, имитирующих морскую воду****Sikachina A.A.****Adsorption of persulfide on steel that act as corrosion inhibitors in aqueous and salt environments, simulating sea water**

В публикуемой научной работе представлен смоделированный в среде квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.9 при помощи полуэмпирического метода ZINDO/1 процесс адсорбции органических соединений класса фенолсульфидов, на железе (имеющегося в испытываемой марке стали в количестве 97%). Научная новизна проводимого исследования заключается в отходе от технологии кластерного моделирования и привлечения более информативного приближения донорно-акцепторного взаимодействия органических соединений с атомами железа. Такой подход, как будет показано далее, с высокой точностью отражает процесс защиты от электрохимической коррозии в водно-солевых коррозионных средах, имитирующих морскую воду, путем электро- и хемосорбции испытываемого как ингибитор коррозии органического соединения на поверхности металла с образованием комплексного соединения. В процессе исследования были получены и проанализированы: составы полученных комплексов (железофенолсульфидов), график, отображающий зависимость локальной электрофильности атома серы, от величины защитного эффекта (обратно пропорционального величине скорости коррозии)

Ключевые слова: фенолсульфиды, скорость коррозии

Сикачина Андрей Анатольевич

Аспирант

Балтийский Федеральный Университет
им. Иммануила Канта

г. Калининград, ул. Университетская, 3

In published scientific work presents the simulated environment in the quantum chemistry package HyperChem version 8.0.9 using semiempirical method ZINDO/1 the adsorption process of organic compounds of the class of sulphidefenols, on iron atoms (available in tested steel grade in the amount of 97%). The scientific novelty of the research is to move away from the technology cluster simulation and attracting more informative approximation to donor-acceptor interaction of organic compounds with the iron atoms. This approach, as will be shown, with high accuracy reflects the process of galvanic corrosion protection in water-salt corrosive environments, simulating sea water, by electro-chemisorption test as a corrosion inhibitor organic compounds on the metal surface with the formation of complex compounds. In the research process were obtained and analyzed: the composition of the complexes (ironsulphidefenols), a graph showing the dependence of the local electrophilicity the sulfur atom, the magnitude of the protective effect (inversely proportional to corrosion rate)

Key words: sulphidefenols, corrosion rate

Sikachina Andrey Anatolyevich

Postgraduate student

Immanuel Kant Baltic Federal University
Kaliningrad, Universitetskaya st., 3

Введение (Introduction)

Производные фенолов, содержащие в структурах различные функциональные группы и гетероатомы (S, N, P), находят разнообразное применение в качестве присадок к маслам и топливам, термо- и светостабилизаторов высокополимеров, лигандов для нанесенных катализаторов и др. [2, с. 2148; 3, с. 583].

Как показывает анализ литературы в этой области, дальнейший прогресс в развитии химии фенольных соединений в немалой степени будет обусловлен успехами, связанными с использованием в различных процессах алкенилзамещенных фенолов [5, с. 18; 6, с. 100; 8, с. 27].

Наличие в них одновременно нескольких реакционноспособных фрагментов, таких как кратная С=С- связь, ОН-группа и ароматическое ядро позволяет целенаправленно подойти к синтезу многочисленных новых соединений с полезными свойствами [7, с.53].

В настоящей статье приводятся результаты исследований по изучению ОС класса фенолсульфиды в качестве ингибиторов коррозии стали марки Ст. 3. Прежде всего такое свойство зависит от наличия в структуре ОС гетероатомов, поскольку несение свободных электронных пар позволяет таким ОС дозировать электронную плотность на незаполненные d-подуровни металла, давая поверхностные комплексы, в той или иной мере тормозящие катодную и анодную реакцию электрохимической. Как следствие, должно наблюдаться снижение скорости коррозии. Из вышеуказанных гетероатомов последний обладает наименьшей электроотрицательностью, что в работе [1, с.10-12] расценивается как положительный признак.

Материалы и методы (Materials and Methods)

Исследованные соединения (класса фенолсульфидов) были следующие (рисунок 1 и таблица 1) [7, с. 52]:

Рис. 1. Общая структура исследуемых молекул

Расшифровка кодовых обозначений дана в таблице 1.

Таблица 1. Расшифровка состава радикалов каждой молекулы

Код радикала	ОС1	ОС2	ОС3	ОС4	ОС5
R	н-амил	н-нонил	н-додецил	н-амил	н-амил
R1	-H	-H	-H	метил	-H
R2	-H	-H	-H	-H	метил

Данные по Z конкретной выборки фенолсульфидов были взяты также из [7, с. 53].

Квантовохимические электронные свойства исходных фенолсульфидов были получены в среде квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.9, используя уровень теории MM+/AM1. Квантовохимические электронные свойства конечных железофенолсульфидов были получены путем моделирования протекания электрофильной реакции $x\text{Fe} + \text{OCY} = \text{Fe}_x(\text{OCY})$, используя уровень теории OPLS/AM1/ZINDO1 [12, с. 21].

Научная новизна проводимого исследования заключается в отходе от технологии кластерного моделирования и привлечения более информативного приближения донорно-акцепторного взаимодействия ОС с атомами железа (что является хорошим приближением, поскольку в стали Ст3 имеется 97% железа).

Технология проведения численного эксперимента состояла в задании предельного числа атомов железа, каковым считалось такое их число a , когда из $(a+b)$ заданных атомов железа несли нулевой заряд их число b . Тогда принималось, что донорные возможности ОС исчерпывались. Получаемые соединения по общепринятой классификации следует отнести к комплексным, поскольку налицо существование донорно-акцепторных взаимодействий, где атомы железа – акцепторы электронной плотности, в связи с этим заряжающиеся отрицательно [13, с. 104]. Методика расчета величин электрофильности атомов и их групп была применена согласно [4, с. 80].

Результаты (Results)

Сгенерированные квантовохимические дескрипторы фенолсульфидов и железофенолсульфидов представлены в таблицах 2 и 3:

Таблица 2. Значения вычисленных парциальных эффективных зарядов молекул фенолсульфидов и комплексных соединений на их основе

Код молекулы по порядку	Дескриптор	Величина у железофенолсульфида	Величина у фенолсульфида	$\omega_{\text{глоб}}$ исходной молекулы	$\omega_{\text{лок}}$ гетероатомов фенолсульфида
ОС1	Q_S	0,097	0,060	0,893	0,037
	Q_O	-0,191	-0,253		0,062
	Q_{CH_3}	-0,112	-0,211		0,088
	Q_{RCH_3}	-0,032	-0,211		0,179
	$\sum_B Q_C$	1,250	-0,561		1,811
ОС2	Q_S	0,070	0,035	0,887	0,031
	Q_O	-0,206	-0,257		0,045
	Q_{CH_3}	-0,057	-0,210		0,136
	Q_{RCH_3}	-0,042	-0,210		0,149
	$\sum_B Q_C$	1,258	-0,561		1,819
ОС3	Q_S	-0,022	0,035	0,952	-0,054
	Q_O	-0,198	-0,251		0,050
	Q_{CH_3}	-0,062	-0,200		0,131
	Q_{RCH_3}	-0,006	-0,211		0,195
	$\sum_B Q_C$	1,216	-0,581		1,711

Код молекулы по порядку	Дескриптор	Величина у железосулфида	Величина у фенолсульфида	$\omega_{\text{глоб}}$ исходной молекулы	$\omega_{\text{лок}}$ гетероатомов фенолсульфида
OC4	Q_s	0,159	0,051	0,864	0,126
	Q_o	-0,170	-0,255		0,099
	Q_{CH_3}	-0,069	-0,205		0,158
	Q_{RCH_3}	-0,006	-0,211		0,239
	$Q_{\text{пара-CH}_3}$	-0,127	-0,173		0,054
	$\sum_B Q_C$	1,377	-0,489		1,867
OC5	Q_s	0,064	0,046	0,929	0,017
	Q_o	-0,108	-0,270		0,150
	Q_{CH_3}	-0,100	-0,212		0,104
	Q_{RCH_3}	0,011	-0,209		0,204
	$Q_{\text{орто-CH}_3}$	-0,050	-0,177		0,118
	$\sum_B Q_C$	1,312	-0,270		1,470

Таблица 3. Значения вычисленных энергий граничных орбиталей молекул фенолсульфидов и комплексных соединений на их основе

Код фенолсульфида	OC1	OC2	OC3	OC4	OC5
Значение $E(\text{ВЗМО})$	-8,301	-8,307	-8,339	8,267	-8,329
Значение $E(\text{НСМО})$	0,408	0,431	0,251	0,488	0,312
Состав железосулфида	$\text{Fe}_{11}\text{OC1}$	$\text{Fe}_{13}\text{OC2}$	$\text{Fe}_{15}\text{OC3}$	$\text{Fe}_{13}\text{OC4}$	$\text{Fe}_{13}\text{OC5}$
Значение $E(\text{ВЗМО})$	-7,498	-7,376	-7,318	-7,762	-7,486
Значение $E(\text{НСМО})$	-0,089	-0,351	-0,367	-0,300	-0,071

Зависимость $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы фенолсульфидов от защитного антикоррозионного эффекта, проявляемого ОС в концентрации 200 мг/л представлена на рис. 2:

Условные знаки: ◆ - ОС, внесенные в гетерогенную систему «сталь Ст3/хлорид натрия»; ■ - ОС, внесенные в гетерогенную систему «сталь Ст3/3% хлорид натрия + н-октан»

Рис. 2. Зависимость скорости коррозии от плотности заряда на железе

Обсуждение и заключение (*Discussion and Conclusion*)

Сложность состава кластера железокомплекса в данном случае прямо пропорционален сложности исследуемого ОС и, как, например, в [12, с. 23] несет в себе наименьшую информационную нагрузку.

Очевидно, что данные ОС абсолютно электродонорны, за исключением ОС3, где атом серы проявляет акцепторные свойства (его функция Фукуи отрицательна). Несмотря на то, что акцепторные свойства проявляет лишь один гетероатом, это существенно обуславливает Z – наиболее низкий по величине из всей представленной выборки. Вероятно, это происходит вследствие наличие самого длинного R , поскольку в ОС2 где R включает в себя 9 атомов углерода, и где бензольное кольцо не содержит иной радикал, $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы наименьшая. $\omega_{\text{лок}}$ кислорода изменяется аналогичным образом. $\omega_{\text{лок}}$ метильных групп в составе соответствующих R наиболее высока у ОС4 и ОС5, поскольку в них имеются метильные группы в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца (по отношению к фенольному гидроксилу), также подающие электронную плотность на бензольное кольцо. Из имеющихся радикалов метил наиболее электродонорен радикальный, из заместителей бензольного кольца – *орто*-метил, который резко понижает электрофильность бензольного кольца.

По данным таблицы видно, что бензольное кольцо является основным центром хемосорбции — даже наблюдается смена знака величины его заряда в процессе донирования электронной плотности на металл. Вероятнее всего, что сера выступает как центр электросорбции, на что указывает ее положительный заряд как в свободной молекуле, так и в ад-молекуле. Конечно, имеется тенденция к преобразованию данного центра электросорбции в центр хемосорбции, учитывая меньшую электроотрицательность серы по сравнению с кислородом.

Выборка ОС презентована так, что ОС4 и ОС5 являются изомерами, а ОС1...3 – гомологами. На примере первых можно проследить, что метил в *орто*-положении дает: повышение $\omega_{\text{глоб}}$ молекулы, слабее донирует бензольное кольцо, атом серы, радикалы метил всей упоминаемой природы. Сам *орто*-метил проявляет более сильные донорные свойства. На примере вторых можно проследить, что $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы падает (в случае ОС1 и ОС2 наличествуют очень близкие величины здесь и далее). Если задать ряд «ОС3-ОС1-ОС2», падает величина $\omega_{\text{глоб}}$ молекулы вследствие укорочения R , а также растет $\omega_{\text{лок}}$ бензольного кольца, при уменьшении $\omega_{\text{лок}}$ радикального метила, что говорит о явлении донирования R на бензольное кольцо.

При рассмотрении энергий граничных орбиталей очевидно, что метод AM1 очень хорошо подходит для определения электронных свойств фенолсульфидов, поскольку величина $E(\text{НСМО})$ положительна [1, с. 12], в отличие от отрицательной (в случае ОС2...ОС4, являющихся гомологами по R) или близкой к нулю (в случае ОС1 и ОС5, являющихся гомологами по радикалу *орто*-метил) величины $E(\text{НСМО})$. В общем и целом для ад-молекул в сравнении со свободными молекулами $E(\text{ВЗМО})$ возрастает, $E(\text{НСМО})$ падает. Радикал метил в *орто*-положении бензольного кольца не влияет на падение $E(\text{НСМО})$ и $E(\text{ВЗМО})$. В ОС2 и ОС3 идет самое сильное понижение $E(\text{НСМО})$ и самое сильное повышение

Е(ВЗМО), что можно объяснить наличием самого длинного радикала. В ОС1 и ОС5 Е(НСМО) является практически нулевым.

Z в прямой зависимости от $\omega_{\text{лок}}$ атома серы возрастает, пока сера имеет низкую электрофильность. Z при этом принимает диапазон величин 0...67% (происходит электро- и хемосорбция путем донирования электронной плотности на металл). С диапазона 67%...74% $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы держится на уровне 0,08 (именно с этой величины $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы начинается отток электронной плотности с металла вследствие большого уровня разницы величин электроотрицательности — 1,83 у железа против 2,58 у серы – а также наличия у серы вакантных 3p- и 3d-орбиталей - металл постепенно начинает переходить в ионное состояние). Сдвиг кривых идет относительно точки, где Z = 71%, что свидетельствует о схожести механизмов ингибиторной защиты в водно-солевых средах, имитирующих морскую воду (о чем говорит и близость и наложение точек друг к другу). С диапазона 74%...100% указанная электрофильность резко падает вплоть до нулевого значения при Z = 80%...82% (ликвидация ионизации металла в связи с понижением $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы, рост величины Z, падение скорости коррозии). Присадка n-октана практически повышает $\omega_{\text{лок}}$ атомов серы при конкретной величине Z, вероятно, за счет погружения неполярных фрагментов молекулы в неполярную присадку, что дает с их стороны меньшее влияние Z.

Список сокращений:

ОС – органическое соединение

R – алифатический радикал, образующий связь с атомом серы

Z – защитный антикоррозионный эффект: обратно пропорционален величине скорости коррозии

$\omega_{\text{глоб}}$ – глобальная электрофильность молекулы ОС

$\omega_{\text{лок}}$ – локальная электрофильность конкретных атомов и их групп в структуре ОС

QS – заряд на атоме серы

QO – заряд на атоме кислорода фенольного гидроксидила

QCH₃ – заряд на метильной группе, образующей группу атомов:

QRCH₃ – заряд метильной группы, образующей группу атомов (R' – некоторый абстрактный радикал):

Qпара-CH₃ – заряд метильной группы в пара-положении бензольного кольца по отношению к фенольному гидроксиду

Qорто-CH₃ – заряд метильной группы в орто-положении бензольного кольца по отношению к фенольному гидроксиду

ΣBQC – суммарный заряд атомов углерода бензольного кольца

Список используемых источников:

1. Beloglazov G.S., Sikachina A.A., Beloglazov S.M. Modelling macroscopic properties of organic species on the basis of quantum chemical analysis (on an example of inhibiting efficiency of ureides and acetylides against corrosion). Solid State Phenomena. 2014. Vol. 225. P. 7-12.
2. Haino Takcharu, Araki Hiromi. Сенсоры фуллерена на основе каликс [5] арена. Chem.Coomun // РЖХ 2003. № 18. С. 2148-2149.
3. Галимзянова А.У., Биглова П.З., Талипов Р.Ф. Синтезы и антиокислительные свойства серосодержащих олигоизобутиленфенолов. // Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности. Санкт-Петербург, 2006. С. 583-584.
4. Захарова В.С., Амангусова Л.А. Квантово-химическое исследование форм тяжелых металлов, извлекаемых из водных растворов методом ионной флотации // Молодой ученый. 2014. № 15. С. 80-82.

5. Заявка 1033950 Германия. Новые лиганды для катализаторов, МПК7C07F 9/53, 2005.
6. Заявка 1211271 ЕПВ, Способ получения сополимеров алкенилфенолов с метакрилатами с контролируемой структурой, МПК7C08 29/02, 2002.
7. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Джавадова О.Н., Агаева М.А., Алиева С.Г., Джавадов М.А. Получение фенолсульфидов на основе пропенилфенолов и исследование их в качестве ингибиторов коррозии стали // Вестник Бакинского Университета. 2009. С. 52-55.
8. Пат. 6300035 США, Химически усиливаемые позитивные фоторезисты, МПК7G03F/004, 2001.
9. Пат. 6346362 СШФ, Полимеры и их применение, МПК7G03F 7/039, 2002.
10. Пат. 6864381 США. Способ получения ацилоксибензолсульфонатов, МПК7C07 B45/40, 2005.
11. Пат. 7226979 США, Соплимеры, содержащие олефины и защищенные или незащищенные оксистерольные звенья, МПК7 C08F 297/00, 2007.
12. Сикачина А.А. Квантовохимическое моделирование адсорбции органических соединений на стали углеродистой конструкционной // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». 2015. Т. 7. №4. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/47TVN415.pdf> DOI: 10.15862/47TVN415
13. Сикачина А.А. Квантово-химическое моделирование реакции различных форм 2-аминопропановой кислоты с атомами железа // Вестник КузГТУ. 2015. №3. С. 102-106.
14. Сикачина А.А. О перспективе использования единого квантовохимического подхода для характеристики совокупности форм молекул // Перспективы науки. 2015. № 8. С. 100-104.

References:

1. Beloglazov G.S., Sikachina A.A., Beloglazov S.M. Modelling macroscopic properties of organic species on the basis of quantum chemical analysis (on an example of inhibiting efficiency of ureides and acetylides against corrosion). Solid State Phenomena. 2014. Vol. 225. P. 7-12.
2. Haino Takcharu, Hiromi Araki. Fullerene sensors based on calix [5] arena. Chem.Coomun // REH. 2003. № 18. P. 2148-2149.
3. Galimzyanov A.U., Biglova P.Z., Talipov R.F. Synthesis and antioxidant properties of sulfur-containing oligoneuriella. Organic chemistry: from Butlerov and Bilstein to the present. Saint-Petersburg, 2006. P. 583-584.
4. Zakharov V.S., Langusova L.A. Quantum-chemical study of the forms of heavy metals extracted from aqueous solutions by ion flotation. Young scientist. 2014. No. 15. P. 80-82.
5. The Application 1033950 Germany. New ligands for catalysts, МПК7C07F 9/53, 2005.
6. The Application 1211271 EPO, a Method of producing copolymers of methacrylates alkenylphenol with controlled structure, МРСА 29/02, 2002.
7. Maharramov A.M, Bairamov M.R., Javadov N.O., Agayeva M.A., Alieva S.G., Javadov M.A. Getting fenolaldegidov based propylphenyl and study them as corrosion inhibitors of steel. Bulletin of the Baku University. 2009. P. 52-55.
8. Pat. 6300035 USA, Chemically amplified positive photoresists МПК7G03F/004, 2001.
9. Pat. 6346362 SSF, Polymers and their applications, МПК7G03F 7/039, 2002.
10. Pat. 6864381 USA. A method of producing alloxanthine, МРСА V/40, 2005.
11. Pat. 7226979 USA, the Copolymers containing an olefin and protected or unprotected oxysterols links, IPC 7 C08F 297/00, 2007.
12. Sikachina A.A. Quantum-chemical simulation of organic compounds adsorption on carbon structural steel. Internet-journal "science of SCIENCE". 2015. Vol. 7, No. 4. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/47TVN415.pdf> DOI: 10.15862/47TVN415
13. Sikachina A.A. Quantum-chemical modeling of the reaction of different forms of 2-aminopropanoic acid with iron atoms. Bulletin of KuzSTU. 2015. No. 3. P. 102-106.
14. Sikachina A.A. About the prospect of using a uniform quantum-chemical approach to characterize aggregate shapes of molecules. Science Prospects. 2015. No. 8. P. 100-104.

© 2015, Сикачина А.А.

Адсорбция фенолсульфидов на стали, действующих как ингибиторы коррозии в водно-солевых средах, имитирующих морскую воду

© 2015, Sikachina A.A.

Adsorption of persulfide on steel that act as corrosion inhibitors in aqueous and salt environments, simulating sea water