

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ НА ПРЕДМЕТ ВОЗМОЖНОСТИ К АДСОРБЦИИ НА СТАЛИ

© 2015 А.А. Сикачина¹, С.М. Белоглазов²

¹*аспирант кафедры физ. и колл. химии
e-mail: sbeloglazov@bk.ru*

²*профессор кафедры физ. и колл. химии
e-mail: sikachina@list.ru*

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

В работе представлен смоделированный при помощи квантово-химического пакета HyperChem версии 8.0.7 при помощи полуэмпирического метода ZINDO/1 процесс адсорбции органических соединений класса сульфаниламидов на железе (имеющегося в стали Ст3 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 составы полученных комплексов, график, отображающий зависимость плотности заряда, приходящегося на атом железа, от скорости коррозии.

Ключевые слова: HyperChem, сульфаниламиды, скорость коррозии, сульфатредуцирующие бактерии, сероводородная коррозия, адсорбция, сталь Ст3, железо, парциальные эффективные заряды

Список принятых авторских сокращений*

ОС – органическое соединение

СРБ – сульфатредуцирующие (иначе десульфатирующие) бактерии

q_S – заряд на атоме серы сульфамидной группы

$1q_O$ – наименьший заряд на атоме кислорода сульфамидной группы

$2q_O$ – наибольший заряд на атоме кислорода сульфамидной группы

caq_N – заряд на атоме азота сульфамидной группы

$6q_N$ – заряд на атоме азота аминогруппы, связанной с бензольным кольцом

$q_{C=O}$ – заряд на атоме кислорода кетогруппы

$ппq_N$ – заряд на атоме азота, являющемся составной частью амидной группы

$кq_C$ – заряд на углероде карбоксильной группы

$э1q_O$ – наименьший заряд на атоме кислорода группы простого эфира

$э2q_O$ – наибольший заряд на атоме кислорода группы простого эфира

ВЗМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

$Fe\rho_q$ – заряд, приходящийся на один атом железа (плотность заряда)

*Все остальные встречающиеся сокращения общеприняты

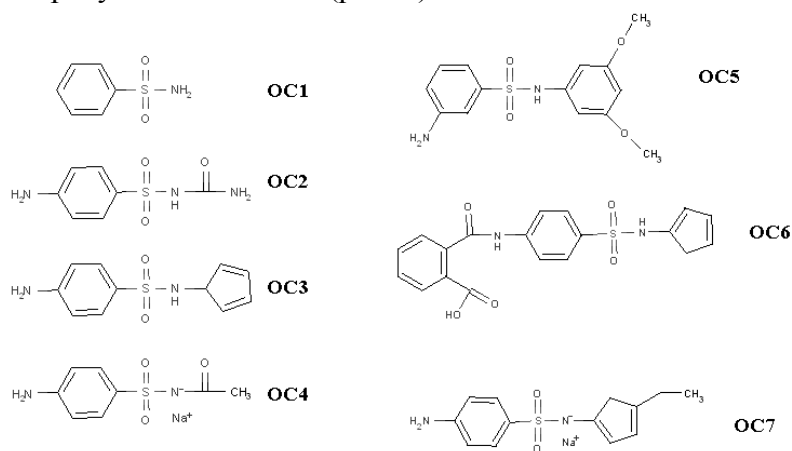
Систематизация данных об ингибирующем действии различных ОС позволила многим ученым (Белоглазов, Иофа, Антропов и пр.) выявить многие закономерности структуры соединения, которые придают ему свойства, ингибирующие сероводородную коррозию металла. Прежде всего такое свойство зависит от наличия в структуре ОС гетероатомов, поскольку несение свободных электронных пар позволяет таким соединениям дозировать электронную плотность на незаполненные d-подуровни металла, давая поверхностные комплексы, в той или иной мере тормозящие катодную и анодную реакцию электрохимической коррозии с участием сероводорода. Как

следствие, должно наблюдаться снижение скорости коррозии. В приводимом нами исследовании такие гетероатомы — это азот, кислород, сера, причем первый обладает меньшей электроотрицательностью, что в работе Н. В. Колесниковой [2004] расценивается как положительный признак.

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), в связи с чем авторы находят возможность ввести понятие «величина плотности заряда» [Сикачина 2015], имеющая ту же размерность, что и величина парциального эффективного заряда. Как будет показано далее, эта характеристика ОС линейно зависит от скорости коррозии в сероводородной среде с СРБ-контентом.

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. Уравнение реакции было следующим: $x\text{Fe} + \text{OCY} = \text{Fe}_x(\text{OCY})$. Последние по общепринятой классификации следует отнести к комплексным, поскольку налицо существование донорно-акцепторных взаимодействий, где атомы железа — акцепторы, которые в связи с этим заряжаются отрицательно.

Данные по скорости коррозии [Колесникова 2004] были взяты для 7 представителей класса сульфаниламидов, выступающих как ингибиторы сероводородной коррозии, добавленные в концентрации 1, 2, 10 мМоль/л в содержащуюся в закрытой системе (пробирка) жидкую стерильную обескислороженную среду Постгейта «Б» (рис. 1):



Структуры исследованных соединений

Определение проводилось при помощи программного комплекса HyperChem 8.0.7. Нахождение величин квантовохимических дескрипторов проводилось в 2 этапа: путем оптимизации геометрии методом молекулярной механики: сначала MM+, а затем OPLS. Собственно расчет проводился в рамках полуэмпирического ZINDO/1 /4/. При задании исходной структуры, в файле-задании был учтен мезомерный эффект по цепи ОС. В работе контролировались следующие дескрипторы электронной структуры: заряды на гетероатомах металлоидов (R. Mulliken), энергия граничных орбиталей, а также состав получившихся соединений типа $\text{Fe}_x(\text{OCY})$, где ОС выступает в роли лиганда, значения которых будут представлены и обсуждены ниже.

Сгенерированные результаты сведены в таблицу.

Значения вычисленных квантово-химических дескрипторов молекул
сульфаниламидов и комплексных соединений на их основе

Коды соединений	OC1	OC2	OC3	OC4	OC5	OC6	OC7
ЕВЗМО	-9,334	-8,185	-7,758	-1,871	-7,622	-4,076	-0,164
ЕНСМО	5,990	4,980	5,844	10,525	5,627	5,172	10,745
ΔЕ	15,324	13,165	13,602	12,396	13,249	9,248	10,909
Парциальные эффективные заряды на атомах	q _S = 0,560	q _N = -0,336	q _N = -0,338	q _N = -0,344	q _N = -0,339	q _C = 0,308	q _N = -0,427
	q _O = -0,408	q _S = 0,579	q _S = 0,534	q _S = 0,477	q _S = 0,539	q _{C=O} = -0,145	q _S = 0,473
	q _O = -0,419	q _N = -0,279	q _O = -0,419	q _O = -0,480	q _O = -0,419	q _N = -0,238	q _O = -0,476
	q _N = -0,306	q _{C=O} = -0,479	q _O = -0,431	q _O = -0,481	q _O = -0,413	q _S = 0,548	q _O = -0,475
		q _O = -0,405	q _N = -0,234	q _N = -0,420	q _N = -0,234	q _O = -0,415	q _N = -0,345
		q _O = -0,408		q _{C=O} = -0,554	q _O = -0,258	q _O = -0,420	
		q _N = -0,463			q _O = -0,262	q _N = -0,224	
Состав комплексов	Fe ₁₂ [OC1]	Fe ₁₃ [OC2]	Fe ₁₆ [OC3]	Na ⁺ Fe ₁₈ [OC4] ⁻	Fe ₂₁ [OC5]	Fe ₁₉ [OC6]	Na ⁺ Fe ₂₀ [OC7] ⁻
ЕВЗМО	-7,865	-8,361	-7,987	-4,897	-8,171	-7,904	-5,120
ЕНСМО	-2,244	-2,794	-2,974	0,482	-3,225	-1,805	0,993
ΔЕ	5,621	5,567	5,013	5,379	4,946	6,099	6,113
Парциальные эффективные заряды на атомах	q _S = 0,766	q _N = -0,140	q _N = -0,136	q _N = -0,109	q _N = -0,092	q _C = 0,588	q _N = -0,038
	q _O = -0,029	q _S = 0,824	q _S = 0,785	q _S = 0,782	q _S = 0,750	q _{C=O} = -0,029	q _S = 0,800
	q _O = -0,036	q _N = -0,109	q _O = -0,040	q _O = -0,033	q _O = -0,035	q _N = -0,127	q _O = -0,035
	q _N = -0,111	q _{C=O} = -0,055	q _O = -0,069	q _O = -0,020	q _O = -0,047	q _S = 0,765	q _O = -0,033
		q _O = -0,072	q _N = -0,076	q _N = -0,028	q _N = -0,039	q _O = -0,015	q _N = -0,133
		q _O = -0,068		q _{C=O} = -0,083	q _O = -0,029	q _O = -0,057	
		q _N = -0,166			q _O = -0,112	q _N = -0,034	
Feρ _q	-0,296	-0,379	-0,397	-0,337	-0,351	-0,445	-0,398

Примененный полуэмпирический метод показывает хорошую точность отображения энергий граничных орбиталей, поскольку НСМО отображается с положительным знаком. OC4 и OC7 являются в водном растворе анионами, на что указывают очень высокие значения НСМО и низкие значения ВЗМО.

В случае соответствующих комплексов отображение НСМО менее точно, по-видимому, с характерной для полуэмпирических методов ошибкой [Beloglazov et al. 2004; Сикачина 2015], кроме Na⁺Fe₁₈[OC4]⁻ и Na⁺Fe₂₀[OC7]⁻, имеющих анионный заряд. Исследуемые нами соединения относятся к классу жестких реагентов, с трудно поляризуемой электронной парой на ВЗМО.

Более интересно представлено наличие зарядов на гетероатомах. Заряд q_C хоть и не является таковым, но его привлечение, наряду с q_S, представляет интерес как характеристика электросорбции. Они являются положительными, при взаимодействии xFe + ОСУ = Fe_x(ОСУ) их величины растут. Это показывает, что они играют роль в процессе физической адсорбции, а рост заряда объясняется оттоком электронной плотности на атомы железа, а затем с бензольного кольца на атомы серы и углерода. Рост заряда в связи с этими одновременными процессами посредством стяжения по связям S^{δ+}—Fe^{δ-} и C^{δ+}—Fe^{δ-} усиливает электросорбцию.

Остальные заряды отрицательны по модулю. Очевидно их увеличение в соединениях состава Fe_x(ОСУ), которое объясняется донорно-акцепторным

взаимодействием с железом (химическая адсорбция). Обращает на себя внимание ОС5: сильно пониженный δq_N и, несмотря на симметричное строение, резкая разница в величинах δq_O и $\delta q_{O'}$. Это легко объяснить сильным положительным мезомерным эффектом эфирной группы по отношению к бензольному кольцу.

Величина δp_q не зависит от координационного числа каждого из ОС. Анализируя пары соединений $Fe_{13}[OC_2]$ и $Na^+Fe_{18}[OC_4]^-$, а также $Fe_{16}[OC_3]$ и $Na^+Fe_{20}[OC_7]^-$, которые образованы ОС примерно одинакового строения, очевидно, что анионные центры генерируют большее координационное число, но величина δp_q либо не изменяется (2-я пара комплексов), либо уменьшается (1-я пара комплексов).

Зависимость скорости коррозии в концентрации ингибитора 1, 2, 10 мМоль/л от плотности заряда на железе выражается графически (с использованием линейных линий тренда) следующим образом (рис. 2):

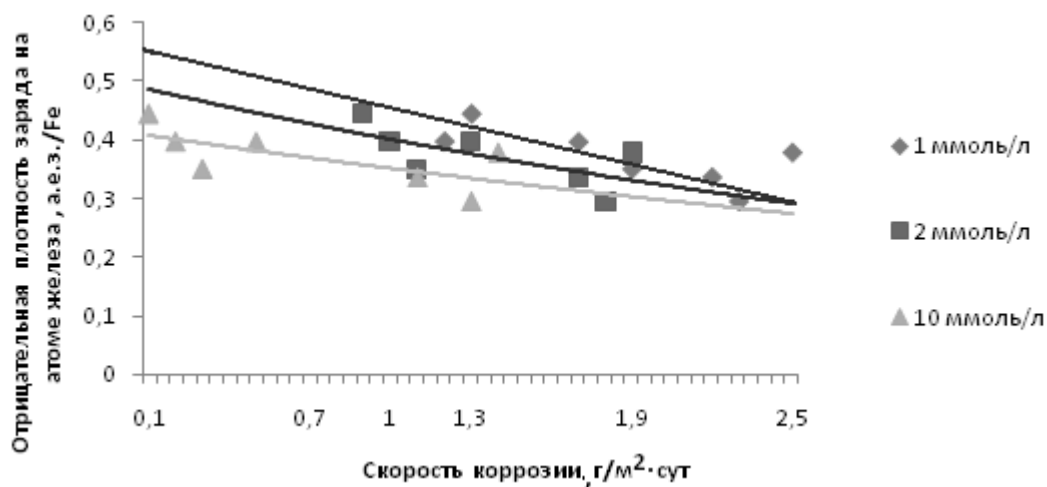


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии от плотности заряда на железе

Очевидно, что в концентрации 1 мМоль/л такая зависимость наиболее сильна, т.е. на более резкое увеличение плотности приходится более резкое уменьшение скорости коррозии. При концентрациях выше такая зависимость сохраняется, но выражается менее резко. При скорости коррозии 2,5 г/м²·сут зависимость скорости коррозии от зарядовой плотности на железе теряется, последняя принимает стабильное значение 0,3.

Библиографический список

Beloglazov G.S., Beloglazov S.M., Gryaznova M.V. Prediction of efficiency of organic inhibitors using quantum chemical modeling of inhibition of corrosion and hydrogen absorption of metals // Long Term Prediction & Modelling of Corrosion. EUROCORR' 2004, Nice. Book of Abstracts. P. 37.

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: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Калининград, 2004. 17 с.

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> (дата обращения: 29.11.2015). DOI: 10.15862/47TVN415