

Н.П. НЕЧИТАЙЛО, кандидат технических наук

Е.Н. КОСЮК, аспирант

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*У статті вивчена адсорбційна активність основних компонентів досліджуваної композиції реагентів на основі суміші фосфоровмісних комплексонів і полімерних з'єднань. За допомогою квантово-хімічних розрахунків знайдені адсорбційні центри і сили взаємодії основних компонентів з поверхнею металу.*

**Ключові слова:** коррозія, квантово-хімічні розрахунки, адсорбційна активність, ФБТК, АТМФ, ПАК.

*В статье изучена адсорбционная активность основных компонентов исследуемой композиции реагентов на основе смеси фосфорсодержащих комплексонів и полимерных соединений. При помощи квантово-химических расчетов найдены адсорбционные центры и силы взаимодействия основных компонентов с поверхностью металла.*

**Ключевые слова:** коррозия, квантово-химические расчеты, адсорбционная активность, ФБТК, АТМФ, ПАК.

*The adsorption activity of the main components of the investigated reagent composition on the basis of a mixture of phosphorus-containing complexons and polymer compounds was studied in the article. With the help of quantum chemical calculations, adsorption centers and forces of interaction of the main components with the metal surface were found.*

**Key words:** corrosion, quantum chemical calculations, adsorption activity, FBTC, ATMP, PAA.

Объектом исследования данной работы является смесь на основе 2-фосфонобутан-1,2,4 – трикарбоновой (ФБТК), аминотриметиленфосфоновой (АТМФ, НТФ) и полиакриловой (ПАК) кислот. Молекулярная масса полиакриловой кислоты составляла 3500.

Адсорбционную активность основных компонентов исследуемой композиции реагентов, нахождение их адсорбционных центров и силы взаимодействия основных компонентов с поверхностью металла оценены по квантово-химическими расчетами.

Для квантово-химических расчетов (КХР) использовали метод молекулярной механики ММ + и полуэмпирический метод МР3 при полной оптимизации геометрии молекул (HyperChem 7.0, метод ММ +, МР3).

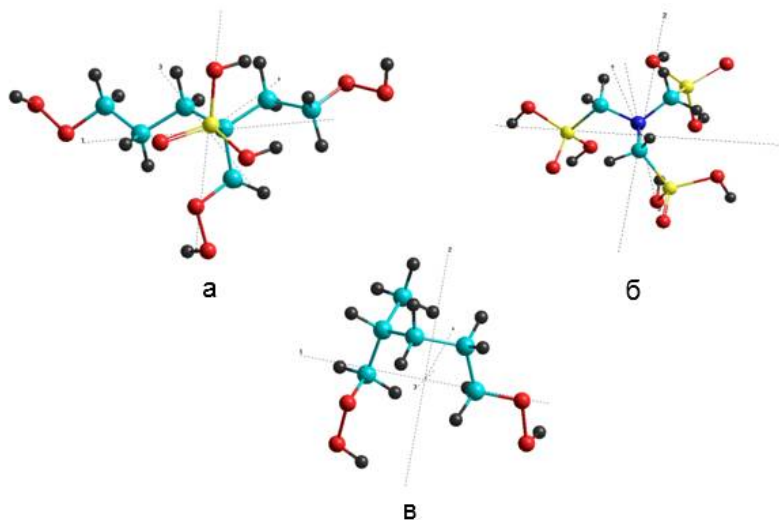


Рис. 1. Структура молекул после оптимизации геометрии молекул, и последовательная нумерация атомов исследуемых молекул (HyperChem 7.0, RHF расчет по методу MNDO-PM3)

Согласно теории функциональной плотности основными параметрами, характеризующими способность молекул к химическому взаимодействию являются абсолютная электроотрицательность и химический потенциал.

Абсолютную электроотрицательность ( $\chi$ ) и жесткость ( $\eta$ ) рассчитывали по следующим формулам :

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A) \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A), \quad (2)$$

Индекс абсолютной электрофильности ( $\omega$ ), который был введен Паргта и др. [4], рассчитывали по следующей формуле:

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)} \quad (3)$$

По формулам (4,5), предложенным в [4], расчетную силу взаимодействия ( $\Delta N$ ) молекул с поверхностью  $\alpha$ -Fe и изменение энергии определяли по следующим формулам ( $\Delta E$ ):

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{\Phi - \chi_{\text{мол}}}{2\eta_{\text{мол}}} \quad (4)$$

$$\Delta E = \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{2(\eta_A - \eta_B)} = \frac{(\Phi - \chi_{\text{мол}})^2}{4\eta_{\text{мол}}} \quad (5)$$

де  $\chi = -\mu$  – абсолютная электроотрицательность, eВ;  $\eta$  – абсолютная жесткость,

еВ;  $A$  – характеристики молекулы исследуемого соединения;  $B$  – характеристики элементарной решетки поверхности металла.

Согласно работе [1] электроотрицательность поверхности металла принимаем  $\mu_{Fe} \approx 4,82$  еВ, абсолютную жесткость –  $\eta_{Fe} = 0$  еВ.

Абсолютная мягкость молекул ( $S$ ) определяем по формуле (6):

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

В табл. 1 представлены рассчитанные значения энергии щели исследуемых молекул. Известно, что высокие значения этой энергии молекулы ( $\Delta E_{H-V} = E(VMO) - E(HMO)$ ) свидетельствуют об увеличении электронной стабильности и уменьшению реакционной способности, в то время, как более низкие параметры этого значения указывают на большую реакционную способность, а следовательно, и высокую ингибирующую способность. Так, значение энергии щели для исследуемых молекул увеличивается в ряду: АТМФ (НТФ) < ФБТК < ПАК. Следовательно, первые вещества ряда являются более сильными ингибиторами коррозии.

Таблица 1

**Квантово-химические характеристики молекул веществ**

Молекула	$E_{VMO}(eV)$	$E_{HMO}(eV)$	$\Delta E_{H-V}(eV)$	Потенциал ионизации
АТМФ (НТФ).	-10,1926	-1,9528	-8,2398	10,1926
ФБТК	-10,14583	-1,81225	-8,33358	10,14583
ПАК	-11,680	1,776	-13,456	11,680

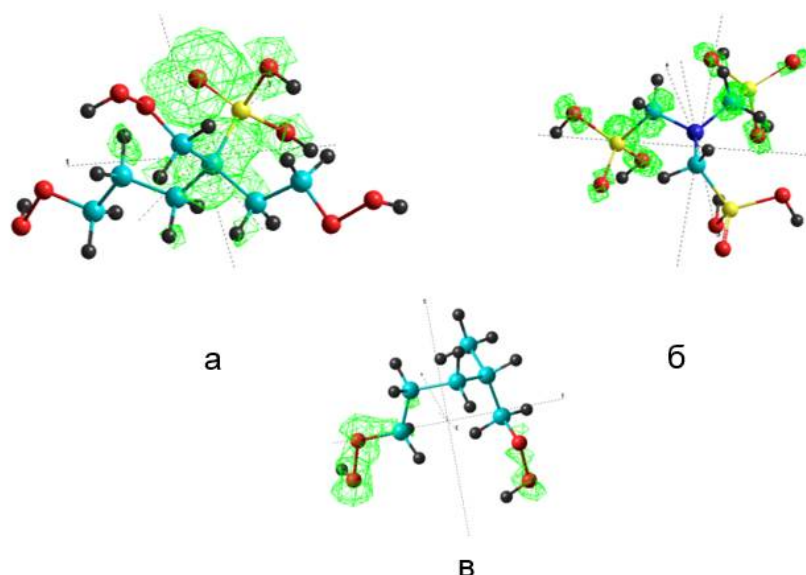


Рис. 2. Оптимизированная структура молекул ингибиторов 1-3. Плотность нижней вакантной молекулярной орбитали (орбитальное значение плотности 0,005)

Полученные результаты свидетельствуют, что все рассмотренные молекулы имеют низкие значения электрофильности, а следовательно выступают в качестве нуклеофилов. Из рассмотренного ряда органических соединений более высокими нуклеофильными свойствами обладают ФБТК и ПАК.

Поскольку взаимодействие описанных молекул, вероятно, будет происходить по донорно-акцепторному механизму, то, соответственно [1], более высокое значение энергии ВЗМО молекулы ингибитора свидетельствует о его повышенных адсорбционных свойствах (за счет влияния на процесс переноса заряда через адсорбционный слой) и ингибирующую эффективность. Из анализа полученных данных (табл. 1) видно, что более высокие значения энергии ВЗМО имеют: ФБТК и АТМФ. Следует отметить, что в молекулы ПАК  $E_{\text{HВМО}}$  (eV) имеет положительное значение, что свидетельствует, что при адсорбции возможен обратная связь, за счет перехода электронов с металла к молекуле. Степень переноса заряда  $\Delta N_{\text{Fe}}$  наибольшая у АТМФ и ФБТК (табл. 2). Значение  $\Delta N < 3,6$  [1-4] означает, что молекулы обладают способностью к передаче заряда к поверхности металла. При этом торможение процесса коррозии увеличивается за счет повышения электрон-донорной способности молекул к поверхности металла, что согласуется с исследованиями [3].

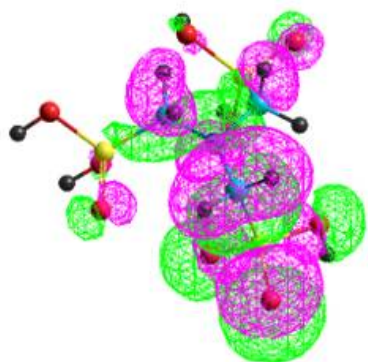
Таблица 2

**Абсолютная электроотрицательность, абсолютная жесткость, степень переноса заряда, изменение энергии и абсолютная электрофильность молекул**

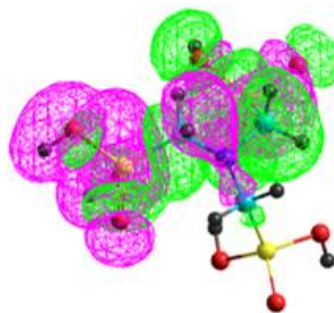
Молекула	I	A	$\chi$ , (eV)	$\eta$ , (eV)	S, (eV)	$\Delta N_{\text{Fe}}$	( $\Delta E$ )	$\omega$
АТМФ	10,1926	1,9528	6,0727	4,119	0,2427	0,1125	0,0952	1,518
ФБТК	10,14583	1,8122	5,9790	4,166	0,2399	0,1225	0,0800	1,49
ПАК	11,68	1,776	6,728	4,952	0,2019	0,0274	0,1837	1,68

**Список литературы**

1. *Gökhan Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies / Gece Gökhan // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. P. 2981-2992.*
2. *Obot I.B. Umoren Molecular Level Understanding of the Mechanism of Aloes Leaves Extract Inhibition of Low Carbon Steel Corrosion: A DFT Approach / Obot I.B., Z.M.Gasem, S.A. // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. №9. С. 510-522.*
3. *Пирсон Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон // Успехи химии. 1971. Т. 40, № 7. С. 1259-1282.*
4. *Frederick H. Walters. Design of corrosion inhibitors: Use of the hard and soft acid-base (HSAB) theory / Walters H. Frederick // J. Chem. Educ. 1991. Vol. 68. Iss. 1. P. 29-33.*

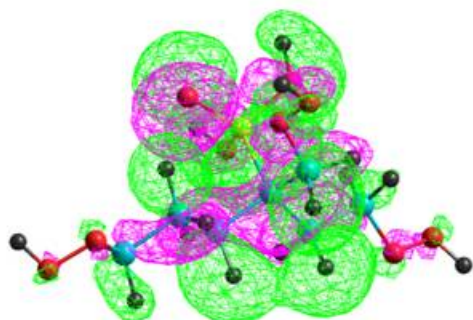


а

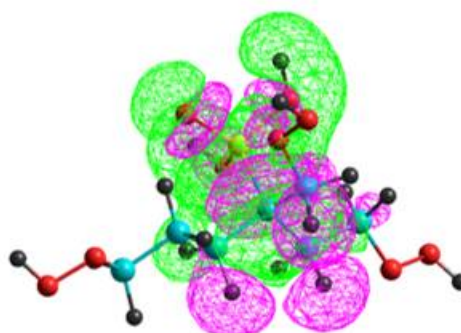


б

АТМФ (НТФ)

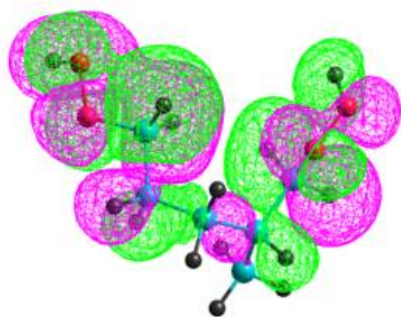


а

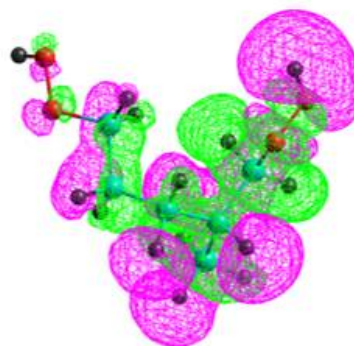


б

ФБТК



а



б

ПАК

Рис. 3. Оптимизированная структура молекул ингибиторов 1-3. Размещение фронтальной молекулярной орбитали для молекул 1-3 (орбитальное значение плотности 0,005)

*Стаття надійшла до редакції 2.12.17*