

**Володимир КОПИЛЕЦЬ, Сергій КОРНИЙ, Василь ПОХМУРСЬКИЙ,
Наталія ЧЕРВІНСЬКА, Іван ЗІНЬ**

**КВАНТОВО-ХІМІЧНА ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ
ОРГАНІЧНИЙ ІНГІБІТОР–КАЛЬЦІЮ ФОСФАТ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

**Volodymyr KOPYLETYS, Sergiy KORNIY, Vasyl POKHMURSKII,
Nataliia CHERVINSKA, Ivan ZIN**

**QUANTUM-CHEMICAL ESTIMATION OF ADSORPTION COMPATIBILITY OF
COMPLEXES ORGANIC INHIBITOR– CALCIUM PHOSPHATE**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

The quantum-chemical calculations of the geometric and electronic structure of the complexes formed by the organic molecules of the ellagic and tannic acids, which are the main components of the plant material wastes, as well as the monorhamnolipide and trihalosodimycolate, are promising inhibitors – products of microbiological synthesis with calcium phosphate. The PM6 method received of quantum-chemical parameters of the complexes, in particular, the total energy of the complexes, the energy of the higher occupied and lower free molecular orbitals, the energy gap, the ionization potential, the distribution of atomic charges by the Mulliken scheme, and other derivative characteristics. The analysis of the energies of terminal electronic orbitals shows the possibility of forming stable complexes of organic molecules of inhibitors with clusters of low-soluble calcium phosphate in water, which can precipitate on the surface of metals by barrier layer, preventing their corrosion dissolution. From the examples considered, the calcium phosphate complex with trihalosodimycolate possesses the best adsorption capacity.

KEY WORDS: *quantum chemical approach, organic inhibitor, electronic structure, calcium phosphate, adsorption, corrosion environment, intermetallics, metal/solution interface, desorption energy, bond energy, dissolution.*

ВСТУП

Поширеним методом захисту металів від корозії є інгібування агресивних середовищ органічними та неорганічними речовинами, додавання яких у невеликих концентраціях запобігає корозійному руйнуванню поверхні [1]. Важливою проблемою, яку потрібно вирішити, є науковий вибір ефективних інгібіторів корозії для конкретних металів і сплавів, а також залежно від типу середовища. Відомо, що ефективність інгібіторів залежить від адсорбції та можливості утворення захисних плівок на металевих поверхнях [2]. У цьому напрямку насамперед необхідні дослідження адсорбційної здатності молекул інгібіторів, а також стабільності їх комплексів із металічними іонами з використанням як експериментальних фізико-хімічних методів аналізу поверхні, так і теоретичних методик.

Однак, багато ефективних інгібіторів, зокрема на основі хроматів і піридинів, є екологічно небезпечними, а їх застосування спричинює значне забруднення навколишнього середовища. Тому сьогодні увагу дослідників привертають екологічно чисті „зелені” інгібітори [3, 4], отримані з рослинної сировини або відходів її переробки, які є ефективними за низьких концентрацій та володіють високим ефектом післядії, що робить їх застосування економічно вигідним. Переважно такі інгібітори отримують із відходів ріпакової, гірчичної та інших олій або кісточкових відходів плодово-ягідних культур і шкарлупи горіхів, у складі яких містяться

таніни, алкалоїди, катехіни, флавоноїди та інші сполуки, які використовують для протикорозійного захисту металів у кислих середовищах [5–7]. Одним із таких інгібіторів може бути поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс – продукт біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 [8], який є біодеградабельним препаратом природного походження.

Тому поряд із експериментальними методиками досліджень протикорозійної ефективності ПАР на сьогодні поширені теоретичні методи розрахунку та моделювання, які дають можливість спрогнозувати їх інгібувальні властивості. Для вивчення механізмів інгібування корозії металів, зокрема органічними сполуками, широко використовують квантово-хімічні розрахунки, які придатні для визначення молекулярної структури сполук, їх електронної будови та реакційної здатності [9, 10].

Останні результати [11] показали підсилення деякими органічними сполуками протикорозійного ефекту малорозчинних фосфатів кальцію і цинку внаслідок полегшення їх електролітичної дисоціації та збільшення у середовищі концентрації фосфат-іонів, які можуть сповільнювати корозійні процеси на поверхні металів, утворюючи корозійнотривку фосфатну плівку.

Тому метою даної роботи була теоретична оцінка адсорбційної здатності низки органічних молекул на основі розрахунку їх геометричної та електронної структури, а також можливості утворення їх комплексів із неорганічним інгібітором – кальцію фосфатом, що утворює захисну плівку на металах. На основі отриманих даних необхідно було вибрати основні параметри, що описують особливості взаємодії органічного інгібітора з кальцію фосфатом.

МОДЕЛЬ І МЕТОД РОЗРАХУНКУ

Для виконання розрахунків використано молекули органічних речовин – елагової (EL) і танінової (TN) кислоти, які є основними компонентами відходів рослинної сировини, а також монорамноліпиду (RL), розглянутого нами раніше [11] і трегалозодиміколату (TD), які є перспективними інгібіторами – продуктами мікробіологічного синтезу. Комплекс молекули інгібітора з фрагментом кальцію фосфату будували у такій конфігурації, щоб його повна енергія була мінімальною. Для великих молекул міжатомні віддалі і валентні кути у вуглеводневих ланцюгах через значне зростання комп'ютерного часу не оптимізували, а приймали у вигляді стандартних експериментальних величин.

Для розрахунків використовували напівемпіричний метод PM7 [12] квантово-хімічної програми MORAC [13]. Оптимізованим параметром була загальна електронна енергія молекули, яка є фактично потенціальною енергією електронів у молекулі. Її значення обчислювали на кожному кроці оптимізації. Самоузгоджені електронні енергії за нашим вибором сходились до величини 0,0001, а оптимізовані геометричні параметри до значення 0,1. У результаті розрахунку отримували повну енергію молекули E , її теплоту утворення H , енергії вищої зайнятої E_{HOMO} та нижчої вільної E_{LUMO} молекулярних орбіталей, значення енергетичної щільності $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена, дипольний момент та інші похідні характеристики.

Припускали утворення комплексів органічних молекул із фрагментом кальцію фосфату $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{20}$. Ця формула є найпростішою структурною одиницею фосфату, котра може утворитися із кристалічного кальцію фосфату, враховуючи малу розчинність цієї солі та присутність кислого середовища.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Встановлено, що стабільні комплекси органічних молекул із фрагментом кальцію фосфату $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{20}$ утворюються лише під час взаємодії функціональних груп молекул – гідроксильних, карбонільних і карбоксильних з атомами кальцію фосфату (рис. 1, 2).

Основні отримані параметри електронної структури молекул та їх комплексів наведено в таблиці 1. Так, для комплексу RL–кальцію фосфат термінальні енергетичні орбіталі HOMO та LUMO становлять відповідно $-8,235$ і $-5,603$ eV, електронна жорсткість його $1,316$, а м'якість $0,380$. Такий комплекс, згідно з теорією методу Фукуї, повинен мати високу реакційну здатність, зокрема до хемосорбції.

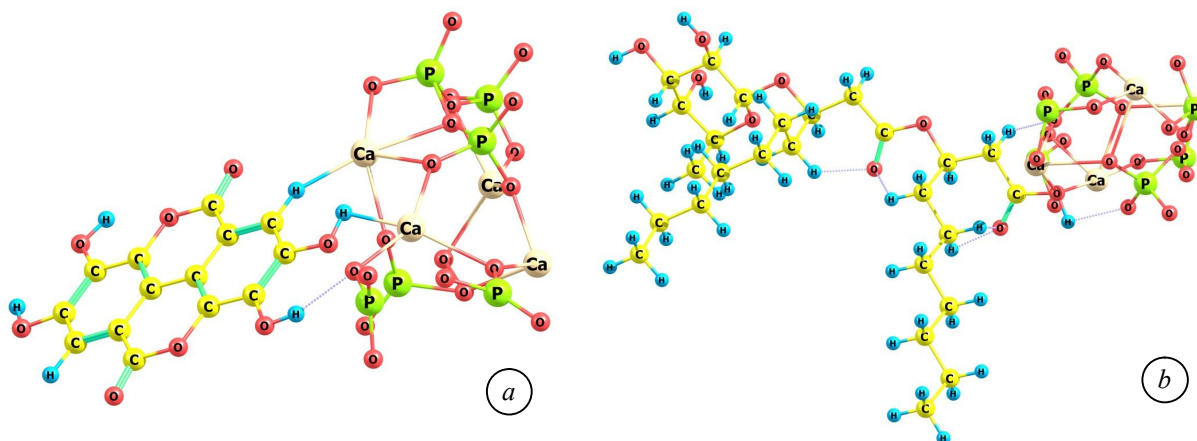


Рис. 1. Квантово-хімічно розраховані структури комплексів еллагівої кислоти (а) та рамноліпиду (b) з фрагментом фосфату кальцію.
 Fig. 1. Quantum-chemically calculated structures of the complexes of ellagic acid (a) and monorhamnolipid (b) with a fraction of calcium phosphate.

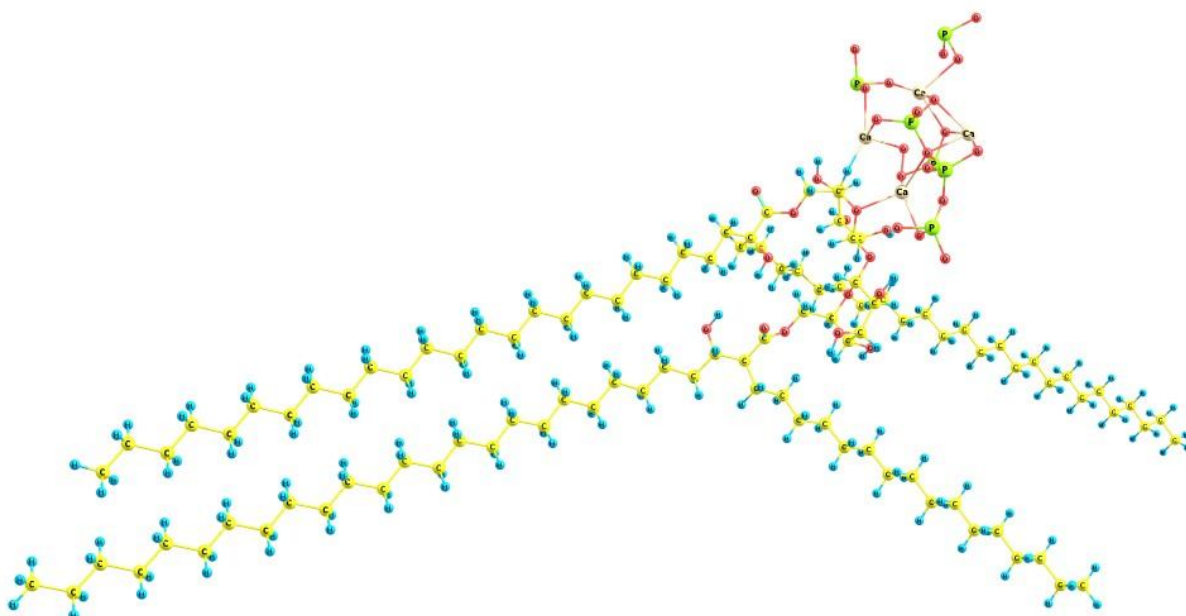


Рис. 2. Квантово-хімічно розрахована структура комплексу трегалозодиміколату з фрагментом фосфату кальцію.
 Fig. 2. Quantum-chemically calculated structures of the complexes of trihalosodimycolate with a fraction of calcium phosphate.

У межах теорії функціоналу густини встановлено загальне правило, що визначає стабільність електронної структури молекул: індексом хімічної активності і стабільності молекули є його глобальна електронна жорсткість η , яка визначається співвідношенням

$$\eta = \frac{I - A}{2}, \eta = -\frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2},$$

де I – потенціал іонізації, A – спорідненість до електрона, значення яких відповідно рівні енергіям HOMO та LUMO.

Збільшення параметра жорсткості η молекули підвищує її рух до стійкішої конфігурації, а коли хімічна сполука відходить від своєї рівноважної конфігурації, її жорсткість зменшується. Іншими словами, коли система переходить до стану з більшою електронною жорсткістю, її стабільність зростає і навпаки. Зауважимо при цьому можливість використання також хімічної

м'якості молекули σ , яку визначають співвідношенням $\sigma = \frac{1}{2\eta}$. Глобальну м'якість (обернене значення до жорсткості) застосовують для безпосереднього передбачення хімічної активності. М'які молекули зазнають змін перерозподілу електронної густини легше, ніж жорсткі і є реакційно здатнішими.

Таким чином утворені комплекси мають вище значення параметра м'якості і є більш реакційно здатними. З іншого боку, формування комплексів із молекулою кальцію фосфату спричинює зниження жорсткості порівняно з органічними молекулами. Зменшення величини η означає полегшений перехід електронів на катіонні форми поверхневих комплексів металів, що повинно збільшувати їх здатність до розчинення із утворенням фосфат-іонів.

Більша реакційна здатність комплексу можлива при наближенні найнижчої вільної молекулярної орбіталі LUMO цього комплексу до вищої зайнятої молекулярної орбіталі НОМО (наближено до рівня Фермі) металу. Як відомо рівень Фермі багатьох металів перебуває в межах 4...5 eV. Чим ближче цей рівень до LUMO адсорбційного комплексу, тим легше перегікують електронів за електрофільною взаємодією і утворюється міцний адсорбційний зв'язок на металі. Таке наближення енергетичних рівнів адсорбату з металом спостерігали для решти розрахованих комплексів, що складаються із фрагмента кальцію фосфату і молекули інгібітора. Хороше наближення рівнів характерне для великих комплексів – рамноліпиду і трегалозодиміколату з кальцію фосфатом.

Таблиця 1. Параметри електронної структури, розраховані для молекул інгібіторів та їх комплексів з фосфатом кальцію.

Table 1. Parameters of electronic structure calculated for molecules of inhibitors and their complexes with calcium phosphate

	$E_{\text{НОМО}}$, eV	E_{LUMO} , eV	η , eV	σ , eV	M, D	S, Å ²	V, Å ³	Q, e
EL	-9.441	-1.791	3.616	0.138	6.415	582.1	794.6	0.453
TN	-9.830	-2.308	3.761	0.132	7.214	832.2	945.6	0.472
RL	-10.071	-0.504	4.816	0.104	7.115	1263.2	1857.4	0.462
TD	-10.108	0.010	5.059	0.099	11.63	1898.8	2515.6	0.481
Ca ₄ P ₆ O ₂₀	-7.398	-4.241	1.579	0.317	23.06	403.6	524.8	0.548
EL- Ca ₄ P ₆ O ₂	-7.345	-4.276	1.534	0.326	22.64	582.1	794.6	0.562
TN- Ca ₄ P ₆ O ₂	-6.254	-3.855	1.199	0.417	26.18	732.2	855.8	0.496
RL- Ca ₄ P ₆ O ₂	-8,235	-5,603	1.316	0.380	28.34	1215.3	1644.4	0.475
TD- Ca ₄ P ₆ O ₂	-8.113	-5.747	1.183	0.423	34.14	2182.5	3016.8	0.513

Розгляд інших електронних характеристик, а саме негативних зарядів на атомах кисню різних функціональних груп – карбоксильній, гідроксильній чи глюкозидного кільця показує величини, що змінюються в межах 0.35...0.56 e. У таблиці наведені їх значення лише для карбонільної групи як такі, що мають найбільші величини. Однак для всіх наведених сполук негативні заряди мало змінювалися (на 10...15 %) при переході від простіших частинок до складних комплексів із фосфатом. Очевидно, що зміна зарядів не може бути визначальною у поясненні природи утворення міцного хемосорбційного зв'язку між фосфатним комплексом і металом. Відомо, що негативні заряди, так само як позитивні на різних функціональних групах, можуть сприяти початковій орієнтації і направленості молекул інгібіторів до взаємодії із поверхнею металів. Із наведених даних видно, що для розглянутих сполук неможливо однозначно описати їх взаємодію із поверхнею, адже під час переходу від ізольованих молекул до їх комплексів із фосфатом, а далі до адсорбції цього утвореного проміжного комплексу на поверхні металу заряди на атомах кисню функціональних груп, найбільш пов'язаних із хемосорбційними процесами, змінюються мало.

Як показав розрахунок, для окремих молекул термінальні енергетичні рівні розділені значним (7...9 eV) інтервалом і мають досить близькі значення незалежно від розміру молекули. Для кластера кальцію фосфату енергетичні рівні НОМО – LUMO розташовані ближче один до одного. При наближенні енергетичних рівнів, зайнятих електронами, до вільних енергетичних рівнів відбувається перерозподіл електронного заряду з утворенням

хемосорбційного і хімічного зв'язків з малою енергією активації, яка відповідає екзотермічно направленому процесу. Показано, що утворення комплексу молекули інгібітора з кластером кальцію фосфату суттєво зміщує енергетичні рівні НОМО вверху, а LUMO – вниз. При цьому енергія LUMO комплексу підходить до рівня Фермі металу. Згідно з теорією утворення хімічного зв'язку відбувається усуспільнення електронної пари, і комплекс інгібітор–фосфат хемосорбується на поверхні металу. Як показав розрахунок, найбільшому наближенню енергетичних рівнів сприяє молекула трегалозодиміколату (TD).

Дипольні моменти всіх розглянутих сполук показують закономірний ріст під час переходу від малих до більших структур, що говорить про сильнішу взаємодію останніх із водними диполями поверхні металу. Можна припустити, що найбільша за розмірами молекула TD, а також її комплекс із фосфатом витіснятиме з поверхні металу найбільшу кількість молекул води і полярних агресивних частинок середовища (OH^- , Cl^- , H_3O^+), займаючи їх місце згідно зі своїми розмірів. У результаті зростатиме поверхнева захищеність металу від корозії.

Отже, згідно з нашими дослідженнями, утворення адсорбційного зв'язку та можливість протікання поверхневих процесів можна оцінити за енергетичним рівнем термінальних орбіталей адсорбційних комплексів та пов'язаними з ними параметрами жорсткості і м'якості.

ВИСНОВКИ

Показана можливість утворення комплексів молекул обмежених молекул інгібіторів з кластерами малорозчинного у воді кальцію фосфату, що може сприяти їх сильній хемосорбції. Пояснено природу такого підвищення через розгляд термінальних електронних орбіталей. Із розглянутих прикладів найкращим адсорбційним комплексом згідно з його електронною структурою може бути комплекс фосфату з трегалозодиміколатом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62, Is. 1. – P. 113–116.
2. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: изд.-во Рост. Ун-та, 1984. – 192. – С. 687–697.
3. Compositions Based on the Extracts of Oak Bark and Chips as Corrosion Inhibitors for Medium-Carbon Steels in Water / Z.V. Slobodyan, L.A. Mahlatyuk, R.B. Kupovych, Ya.M. Khaburs'kyi // *Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, Is. 5. – P. 687–697.
4. Devarayan Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, Nagarajan Sulochana. Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review // *Chemical Science Review and Letters*. – 2012. – Is. 1. P.1–8.
5. Vorob'iova V.I., Chyhyrynets O.E., Vasyl'kevych O.I. Mechanism of Formation of the Protective Films on Steel by Volatile Compounds of Rapeseed Cake // *Materials Science*. – 2015. – V. 50, Iss. 5. –P. 726–735.
6. Savchenko O.N., Sizaya O.I., Gumenyuk O.L. Use of modified mustard oil in steel corrosion protection // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 573–580.
7. Чигиринец Е.Э., Липатов С.Ю. Исследование ингибирующих свойств водных экстрактов косточковых препаратов // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2003. – № 6. – С. 38–41.
8. Inhibiting Action of Biogenic Surfactants in Corrosive Media / V.I. Pokhmurs'kyi, O.V. Karpenko, I.M. Zin, M.B. Tymus' and H.H. Veselivs'ka // *Materials Science*. – 2014. – Vol. 50, Is. 3. – P. 448–453. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9741-4>.
9. Gokhan Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies // *Corros. Sci.* – 2008. – 50. – P. 2981–2992.
10. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A. The synergistic inhibitive effect and some quantum chemical parameters of 2,3-diaminonaphthalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium // *Corrosion Science*. – 2009. – 51. – P. 276–282.
11. Корній С.А., Похмурський В.І., Копилець В.І., Зінь І.М., Червінська Н.Р. Квантово-хімічний розрахунок електронної структури інгібувальних комплексів рапнотліду з металами // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – № 5. – С. 5–18.
12. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *J. Mol. Model.* – 2007. – 13. – P. 1173–1213.
13. Stewart J.J.P. Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – Vol. 4, № 1. – P. 1–105.