

УДК 541.135

Ю. П. ВИШНЕВСКАЯ¹, И. В. БРАЖНИК²,
Д. А. ТКАЛЕНКО¹

ДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ

¹Национальный технический университет Украины «КПИ»,
Киев, Украина

²ООО «ТЕКОС», Киев, Украина

С использованием методов молекулярной динамики и квантово-химических расчетов проведено исследование процесса образования металлоорганических комплексов органических лигандов с катионами железа и получена 3D-модель их пространственной организации. На основе анализа результатов моделирования процесса комплексообразования в исследованных системах предложен механизм формирования многослойных защитных слоев при участии органических лигандов. Показано, что выявленное влияние pH среды на противокоррозионную эффективность ряда исследованных аминокислот связано с отличиями пространственной организации образующихся комплексов. Проведенный анализ позволил оценить влияние pH и температуры на процесс комплексообразования и способность формирования фазовых защитных слоев при участии органических лигандов и определить оптимальный диапазон их применения.

Molecular dynamics and quantum chemical simulations have been employed to investigate the process of forming complexes between organic ligands and Fe-cations. The optimized 3D model of their orientation was obtained. Based on MD/QM results, the mechanism of multilayer protective films formation with participation of organic ligands was proposed. It was shown that the influence of the solution pH and temperature on the protective properties of films is stipulated by distinctions in the conformation of complexes. The proposed approach allowed us to evaluate the effect of pH and temperature on the complexation process and on the ability to form protective films with participation of organic ligands and besides, to determine optimal conditions of their application.

Ключевые слова: противокоррозионная эффективность, металлоорганические комплексы, защитные слои, квантово-химические расчеты.

Key words: corrosion protective efficiency, metal organic complexes, protective layers, quantum chemical simulations.

Исследование кинетики ионизации металлов в присутствии органических лигандов осложняется отсутствием устоявшихся представлений о механизме их ингибирующего действия. В большинстве работ анализ влияния органических лигандов на электрохимическое поведение металлов и установление механизма ингибирования ограничивается определением степени заполне-

ния поверхности, а также построением изотерм и расчетом энергий адсорбции, необходимых для определения ее типа [1–3]. Авторы работ [4, 5], наряду с классическими методами исследований, также применяют методы вычислительной химии для моделирования процессов адсорбции и визуализации расположения адсорбированных молекул ингибитора на поверхности металла. Однако и в этих случаях авторы ограничиваются симуляцией процесса адсорбции и не учитывают присутствие в приэлектродном слое катионов корродирующего металла, что в случае комплексообразующих ингибиторов существенно снижает репрезентативность модели.

В работах [6, 7] нами показано, что в присутствии ряда ациклических моноаминомонокарбоновых аминокислот, производных гуанидина и карбоксиметилцеллюлозы происходит формирование фазовых металлоорганических слоев, морфология которых определяется природой органического лиганда. Было также показано, что толщина и защитные свойства фазовой пленки растут во времени по параболическому закону и подчиняются законам диффузионной кинетики. Таким образом, были установлены основные кинетические закономерности процесса образования таких слоев, однако механизм их формирования изучен недостаточно.

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса формирования фазовых слоев на поверхности корродирующего металла в присутствии комплексообразующих ингибиторов путем моделирования взаимодействия лиганда с катионами корродирующего металла, а также в выявлении влияния природы лиганда и пространственной организации образованных комплексов на их противокоррозионную эффективность.

Применение комбинированных методов молекулярной динамики и квантово-химических расчетов (КХР), а также гибридных методов, благодаря высокой скорости расчетов, позволяет моделировать поведение сложных систем (> 1000 атомов) с большим количеством молекул лиганда, ионов металла и непосредственным участием молекул растворителя, необходимых для исследования начального этапа формирования фазового слоя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Противокоррозионную эффективность ряда ациклических моноаминомонокарбоновых аминокислот, производных гуанидина и карбоксиметилцеллюлозы исследовали на образцах стали 08кп ($2 \times 2 \times 0,5$) см в растворах серной кислоты. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата ПИ-50.1 (скорость развертки 1 мВ/с, электрод сравнения насыщенный хлорсеребряный).

Исследования процесса комплексообразования, расчет энергетических параметров и оптимизация геометрии проводили с использованием комбинированного метода молекулярной динамики и квантово-химических расчетов с помощью пакетов моделирования GROMACS 4.5.5 [8] и NWChem 6.1 [9].

Моделирование осуществляли итерационным комбинированием метода классической молекулярной динамики с непосредственным участием растворителя для имитации транспортной стадии в растворе и КХР для оптимизации геометрии и расчета энергетических параметров. Предварительную подготовку моделей, анализ полученных комплексов и визуализацию результатов осуществляли с помощью пакета моделирования Avogadro 1.0.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] нами показано, что толщина и защитные свойства пленок, образующихся на поверхности металла при его коррозии, изменяются во времени по параболическому закону и достигают некоторых предельных значений через 3–6 ч. Для оценки влияния температуры на кинетику электродных процессов и динамику формирования металлоорганических слоев в присутствии цистеина были проведены электрохимические исследования при температурах 20 и 40 °С. На прямом ходе анодной поляризационной кривой в присутствии цистеина при 20 °С (рис. 1, *а*, кривая 2) скорость ионизации металла значительно ниже, чем в фоновом электролите (кривая 1). Следует отметить, что при наложении внешней анодной поляризации защитная пленка, сформированная на поверхности металла за время предварительной выдержки, постепенно разрушается и окончательно снимается в области предельного тока. Таким образом, характер обратного хода анодных поляризационных кривых отражает динамику регенерации защитных слоев.

Как видно из рис. 1, *а*, при температуре 20 °С в присутствии цистеина (кривая 2) на обратном ходе анодной поляризационной кривой скорость ионизации металла ниже, чем в фоновом электролите, однако несколько выше, чем

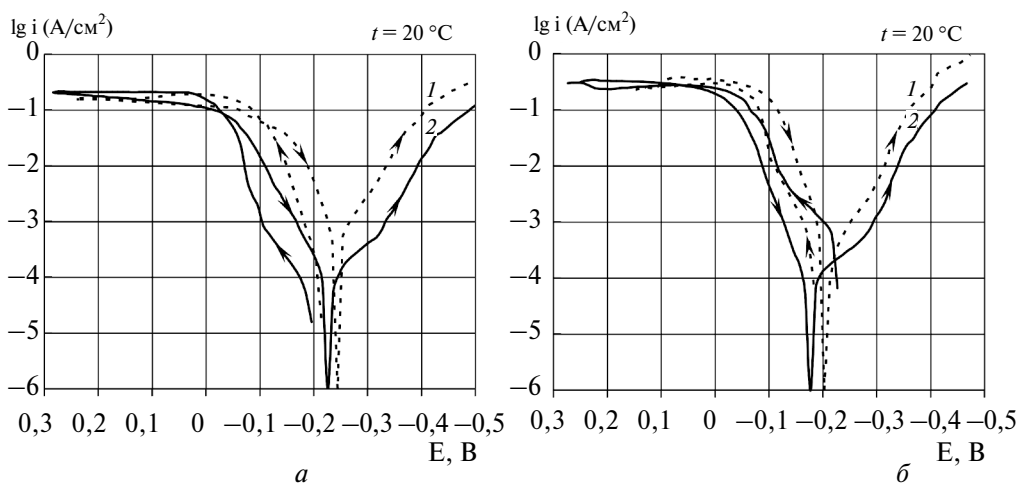


Рис. 1. Поляризационные кривые стального электрода в растворах:
1 – 0,5 М H_2SO_4 ; 2 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ г/дм}^3$ цистеина при 20 °С (*а*) и 40 °С (*б*)

на прямом ходе, что свидетельствует об относительно низкой скорости формирования защитных слоев. В то же время при температуре 40 °С на обратном ходе анодной поляризационной кривой (рис. 1, б, кривая 2) скорость ионизации металла существенно ниже, чем на прямом ходе, что свидетельствует о повышении скорости регенерации металлоорганической пленки.

Исследования пространственной организации металлокомплексов, обеспечивающих рост фазовых защитных слоев, проведенные методами молекулярной динамики и квантово-химических расчетов, свидетельствуют об образовании полиядерных комплексов с мостиковыми или хелатно-мостиковыми координационными связями (рис. 2). Данные комплексы характеризуются энергетической устойчивостью и минимальной дисторсией координационного октаэдра, что также подтверждается результатами независимых исследований, полученными методом электронного парамагнитного резонанса [10].

Предложенная структура комплексного соединения цистеин– Fe^{2+} обеспечивает возможность образования координационных полимеров и позволяет объяснить механизм формирования фазовых защитных слоев [6, 7].

При исследовании влияния цистеина на электрохимическое и коррозионное поведение малоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 в интервале pH 0–5 установлено, что ингибирующее действие проявляется при pH 0–2, в то же время при pH 3–5 снижение скорости коррозионного разрушения стали не происходит.

Как видно из рис. 2, в процессе комплексообразования участвуют карбоксильные и аминогруппы цистеина. При значениях pH, близких к нейтральным, исследованные аминокислоты существуют в форме биполярных амфотерных ионов (цвиттерионов) с диссоциированной карбоксильной (COO^-) и протонированной аминной (NH_3^+) группами, что может привести к образованию комплексов, конформация которых отличается от приведенной на рис. 2.

Переход цистеина из катионной в цвиттерионную форму в окрестности значений pH, близких к величине его $\text{pK}'_1 = 2,34$, сопровождается перераспределением электронной плотности на карбоксильной группе цистеина и повышает вероятность образования металлокомплексов, не склонных к формированию координационных полимеров, необходимых для роста фазовых защитных слоев. Как уже

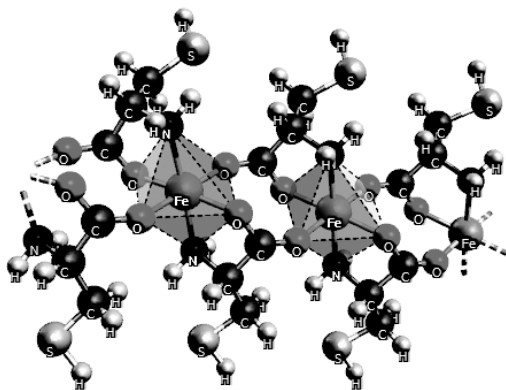


Рис. 2. Структура полиядерного комплекса цистеина с катионами железа

отмечалось, пространственная организация металлокомплексов может оказывать существенное влияние на кинетику электродных процессов.

В работе также было изучено влияние pH на электрохимическое и коррозионное поведение стали в присутствии производных гуанидина и проведена оценка влияния конформации комплексов на динамику формирования слоев и предельно достижимую степень защиты. При исследовании влияния производных гуанидина на поведение стали в широком диапазоне pH (0–7) установлено, что ингибирующее действие полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полигексаметиленбигуанидина (ПГМБ) проявляется во всем интервале pH.

Анализ структуры ПГМБ ($C_8H_{17}N_5$)_n показал, что при образовании координационных соединений с катионами железа в формировании внутренней сферы комплекса принимают участие три из пяти атомов азота, что приводит к изменению геометрии макромолекулы. На рис. 3 представлена модель пространственной организации комплекса ПГМБ с катионами железа: фрагменты макромолекул 1 и 2 координируются с катионами железа с образованием внутренней сферы псевдооктаэдрической геометрии.

Заметная дисторсия координационного октаэдра обусловлена жесткостью валентных и торсионных углов связей азот – углерод. Следует также отметить, что образование комплекса приводит к ожидаемой деформации макромолекулы ПГМБ, что способствует образованию плотного фазового слоя. Таким образом, в отличие от аминокислот, при варьировании pH ингибирующие свойства ПГМГ и ПГМБ сохраняются, что объясняется стабильностью пространственной организации образующихся комплексных соединений.

Для оценки влияния структуры координационных соединений на динамику формирования металлоорганических слоев и предельно достижимую степень

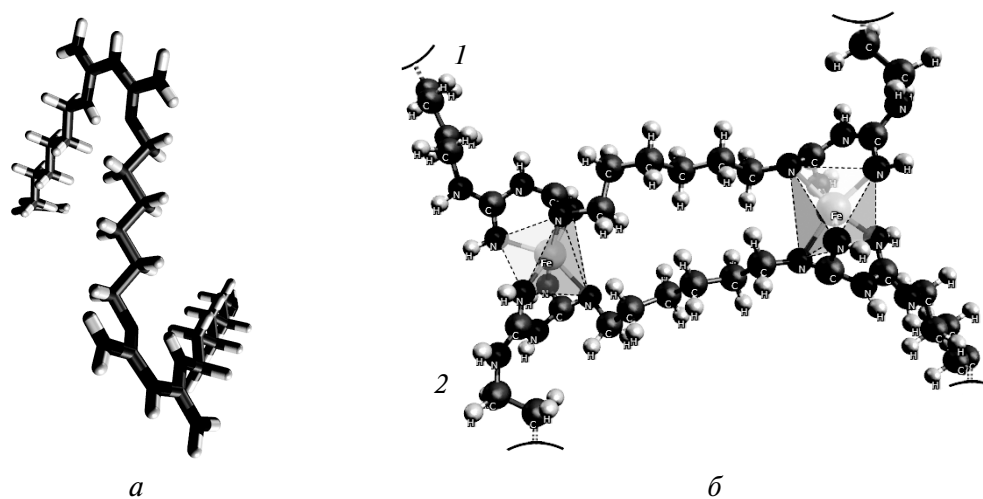


Рис. 3. Оптимизированная геометрия макромолекулы ПГМБ (а) и комплекса ПГМБ с катионами железа (б) (фрагмент)

защиты был проведен сравнительный анализ результатов квантово-химических и электрохимических исследований производных гуанидина и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Установлено, что, несмотря на существенное снижение скорости коррозионного разрушения стали в присутствии КМЦ ($Z = 72,3\%$), заметное снижение скорости ионизации металла на прямом ходе анодных поляризационных кривых наблюдается только для времени предварительной выдержки более 3 ч. В то же время после разрушения защитных слоев в области предельного тока на обратном ходе анодных кривых влияние КМЦ не отмечается, что свидетельствует о чрезвычайно низкой скорости формирования и регенерации металлоорганической пленки.

Анализ структуры КМЦ (рис. 4, а) свидетельствует о нерегулярном расположении карбоксильных групп в молекуле полимера, что осложняет процесс образования комплексов и объясняет низкую скорость формирования металлоорганических слоев.

Анализ конформации металлокомплексов КМЦ с катионами железа (рис. 4, б) свидетельствует о низкой плотности взаимного размещения цепей макромолекул лиганда, что объясняет невысокую, в сравнении с ПГМБ, скорость формирования защитных слоев и их относительно низкую противокоррозионную эффективность.

Таким образом, предложенный в предыдущих работах подход к прогнозированию противокоррозионной эффективности органических лигандов на основе анализа констант устойчивости и произведений растворимости образуемых комплексов, может быть дополнен результатами моделирования процессов комплексообразования методами вычислительной химии.

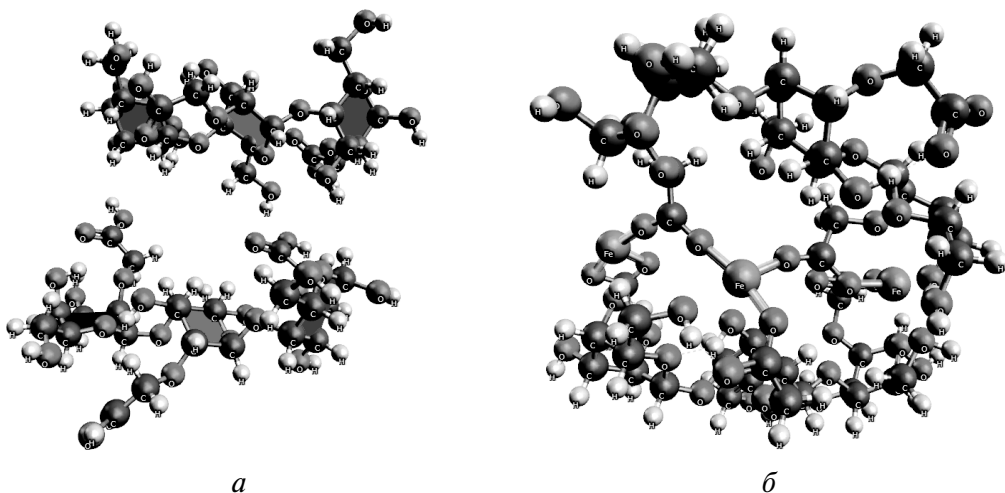


Рис. 4. Оптимизированная геометрия макромолекул КМЦ ($n = 3$) (а) и комплекса КМЦ с катионами железа (б) (фрагмент)

ВЫВОДЫ

1. С использованием методов молекулярной динамики и квантово-химических расчетов проведено исследование процесса образования комплексов органических лигандов с катионами железа и получена трехмерная модель их пространственной организации.

2. На основе анализа результатов моделирования процессов комплексообразования в системах цистеин–Fe, ПГМБ–Fe и КМЦ–Fe предложен механизм формирования фазовых металлоорганических слоев в присутствии органических ингибиторов комплексообразующего типа.

3. Показано, что обнаруженное экспериментально влияние pH среды на противокоррозионную эффективность ряда исследованных аминокислот связано с различной пространственной организацией образованных комплексов. Установлено, что с повышением температуры скорость формирования и регенерации металлоорганической пленки возрастает.

4. Показано, что пространственная организация образованных комплексов оказывает влияние на скорость формирования и плотность металлоорганических слоев, а также предельно достижимую степень защиты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oguzie E. E., Wang F. H. // J. Coll. Interf. Sci. 2007. Vol. 310. P. 90–98.
2. Popova A., Christov M., Raicheva S., Sokolova E. // Corrosion Science. 2004. № 46. P. 1333–1350.
3. Nnabuk O. Eddy, Femi E. Awe1, Casmir E. Gimba1 [et al.] // J. Electrochem. Sci. 2011. № 6. P. 931–957.
4. Jia-jun Fu, Su-ning Li, Ying Wang [et al.] // J. Mat. Sci. 2010. Vol. 45. P. 6255–6265.
5. Wei Dai, Yuye Zhang // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 121–126. P. 226–230.
6. Ткаленко Д. А., Вишневецька Ю. П., Позняк С. К. [и др.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». Спец. вип. 8. 2010. № 7. С. 475–480.
7. Ткаленко Д. А., Вишневецька Ю. П., Савченко Ю. В., Цирульова Ю. С. // Вопросы химии и хим. технол. 2011. № 4(2). С. 263–265.
8. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. // J. Chem. Theory Comput. 2008. № 4. P. 435–447.
9. Valiev M., Bylask E. J., Govind. N. [et al.] // Comput. Phys. Commun. 2010. № 181. P. 1477.
10. Massabni A. C., Corbi P. P., Melnikov P. [et al.] // J. Brazilian Chem. Soc. 2005. Vol. 16, № 4. P. 718–722.

Поступила в редакцию 25.03.2012.