

Тетяна ДОРОШЕНКО¹, Ольга ШЕВЧЕНКО²

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ N-АЛКІЛОВАНИХ ХІНОЛІНІВ НА ПОВЕРХНІ ЗАЛІЗА

¹*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна. E-mail: tatyana-f@ukr.net*
²*Донбаська національна академія будівництва і архітектури
вул. Героїв Небесної Сотні, 14, м. Краматорськ, 84333, Україна.
E-mail: Shevchenko6767@mail.ru*

Tatyana DOROSHENKO¹, Olga SHEVCHENKO²

MOLECULAR SIMULATION THE ADSORPTION OF N-ALKYLATED QUINOLINES ON THE SURFACE OF IRON

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic & Coal Chemistry of the
National Academy of Sciences of Ukraine
50, Kharkivskeshose St., Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: tatyana-f@ukr.net*
²*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture
14, Herojw Nebesnojy Sotni St., Kramatorsk, 84333, Ukraine.
E-mail: Shevchenko6767@mail.ru*

ABSTRACT

In this research, withusing the Accelrys Material Studio 5.0 program using the «Adsorbtion Locator» module and the forcefield module COMPASS, were conducted a simulation on the surface of iron of the adsorption of *N*-alkylated quinolines (cations).

We studied the tendencies in the change of the adsorption capacity of these molecules depending on the nature of the substituentat the quinoline nitrogen atom to wards the surface Fe (100). In each case we considered the interaction of one *N*-substituted quinoline molecule with the surface of iron to determine the binding energy. At first, an iron crystal was built by preliminary optimization of the unit cell, and then supercells (8 atomic layers) were constructed. To account for the influence of the aqueous environment, we introduced 50 water molecules in to the system.

The gravimetric method was used to study the effectiveness of the inhibitors in anacidic environment (1 M solution H₂SO₄). The analysis of the results of corrosion tests shows that the change the inhibitory efficiency of the corresponding *N*-alkyl quinolinium cationsisingood agreement with the results of quantum chemical calculations.

Thus, molecular modeling can be used for design and development of new organi ccorrosion inhibitors.

KEY WORDS: *molecular modeling, adsorption, N-substituted quinolone, anticorrosion protection.*

ВСТУП

На сьогодні не існує загального підходу для передбачення ефективної інгібіторної конкурентної спроможності сполук, щоб встановити загальний тип взаємозв'язку «будова інгібітора - активність». При цьому багато параметрів необхідно враховувати, такі як ефект молекул розчинника, природа поверхні, місце адсорбції на атомах металу, конкурентна адсорбція з іншими хімічними сполуками.

Методи квантово-хімічних розрахунків успішно застосовуються для дослідження взаємозв'язку простих молекулярних структур з їх інгібіторними властивостями [1, 2]. Для більш складних систем такий підхід також може бути успішно застосовано, якщо прийняти такі припущення: 1) ефект залежить тільки від властивостей молекули інгібітора; 2) все

молекулярне оточення поблизу молекули інгібітора нехтується при розгляді адсорбційної конкуренції у поверхні металу.

У цьому випадку метод комп'ютерного молекулярного моделювання є альтернативним вибором при спробі опису явищ у поверхні інгібованого металу з урахуванням виключених параметрів.

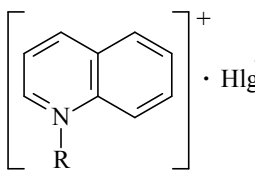
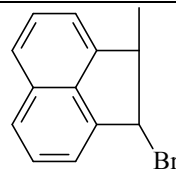
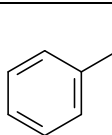
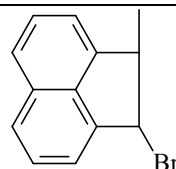
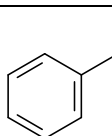
Відомо, що методом молекулярного моделювання проведено дослідження адсорбції азотовмісних гетероциклічних сполук (імідазолінів, триазолів, основ Шиффа) на поверхні металів, які добре узгоджуються з результатами корозійних випробувань [3, 4].

Мета роботи – молекулярне моделювання адсорбції *N*-алкілованих хінолінів на поверхні заліза, вивчення тенденцій в зміні адсорбційної здатності цих молекул в залежності від об'єму замісника у атома азоту хіноліна по відношенню до поверхні Fe (100).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Моделювання адсорбції *N*-алкілованих хінолінів [5] (табл. 1) на поверхні кластера заліза (15x15) проведено методом Монте-Карло зі застосуванням оптимізованих молекулярних потенціалів конденсованої фази для атомістичного моделювання (модуль силового поля COMPASS) [6, 7] та модуля «Adsorbition Locator» в пакеті програм Accelrys Material Studio 5.0 [8].

Таблиця 1. Загальна характеристика об'єктів дослідження
Table 1. General characteristic of the research objects

Умовне позначення	ІЮПАК назва	Брутто формула	R	Hlg	Молярна маса, g/mol
					
I	1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл)хіноліній бромід	C ₂₁ H ₁₅ Br ₂ N		Br	441.16
II	1-бензилхіноліній бромід	C ₁₆ H ₁₄ BrN		Br	300.19
III	1-метилхіноліній йодид	C ₁₀ H ₁₀ JN	-CH ₃	J	271.10
IV	1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл)хіноліній	C ₂₁ H ₁₅ BrN		-	361.25
V	1-бензилхіноліній	C ₁₆ H ₁₄ N		-	220.29
VI	1-метилхіноліній	C ₁₀ H ₁₀ N	-CH ₃	-	144.19

Повну оптимізацію геометрії та розрахунок електронних властивостей катіонів (IV) - (VI) проведено з використанням напівемпіричного квантово-хімічного наближення PM7 [9] за програмою MORAC2012 v.15.283W [10] та інтерфейсу програми Fасіо-19.1.6 [11]. Значення теплоти утворення, енергій граничних орбіталей, дипольних моментів відповідали рівноважній структурі.

Швидкість корозії (K , $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$) і захисну ефективність (Z , %) досліджуваних сполук визначали гравіметричним методом [12]. Для проведення корозійних випробувань на зразках сталі 20 розміром $25 \times 15 \times 2$ mm створювали модельне агресивно-корозивне середовище: 0,1 М розчин H_2SO_4 , $t = 50$ °C, $\tau = 2,5$ h у вібраційному режимі термостата, $C_{\text{inc}} = 0,01$ mol/l.

Швидкість корозії K ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$) розраховували за формулою:

$$K = \Delta m / S t,$$

де m_0 і m_1 - маса металевих зразків відповідно до і після випробувань, g; S - площа зразка, m^2 ; t - час корозійних випробувань, h; Δm - різниця маси зразків, яка дорівнює: $\Delta m = m_0 - m_1$.

Захисну ефективність (Z , %) визначали за формулою:

$$Z = \left(\frac{K_0 - K}{K_0} \right) \cdot 100\%$$

де K_0 і K - швидкість корозії в чистому та інгібованому середовищі, $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В рамках адсорбційно-блокувальної моделі [13] інгібування кислотної корозії N -алкілованими хінолінами пов'язують з їх адсорбцією на поверхні металу за рахунок декількох реакційно-адсорбційних центрів: неподілених електронних пар атома азоту, π -електронів ароматичних кілець і стеричним ефектом замісників. Причому, в залежності від будови молекули домінуюча роль може належати як π -електронам скелета молекули, так і структурі замісника.

Аналіз результатів напівемпіричних розрахунків у наближенні PM7 електронної будови досліджуваних сполук (табл. 2) показує існування певних тенденцій.

Таблиця 2. Характеристики досліджуваних сполук, що отримано за результатами напівемпіричних розрахунків у наближенні PM7

Table 2. Characteristics of the research compounds which were obtained according to the results of semiempirical calculations in the PM7 approximation

Сполука	H^f , kJ/mol	μ , D	S_{COSMO} , Å^2	V_{COSMO} , Å^3	$E_{(\text{LUMO})}$, eV	$E_{(\text{HOMO})}$, eV	$\Delta = E_{(\text{LUMO})} - E_{(\text{HOMO})}$, eV
IV	241,74	6,20	310,14	370,55	-5,223	-11,966	6,743
V	215,30	4,20	250,23	278,46	-5,403	-12,902	7,499
VI	191,95	3,18	180,74	184,34	-5,627	-13,700	8,073

Примітка. H^f , kJ/mol – теплота утворення; μ , D – дипольний момент; S_{COSMO} , Å^2 – площа поверхні молекули; V_{COSMO} , Å^3 – об'єм молекули; $E_{(\text{HOMO})}$, eV – енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі; $E_{(\text{LUMO})}$, eV – енергія нижчої вільної молекулярної орбіталі, Δ - енергетична щілина, eV.

Так, дипольний момент, як міра полярності ковалентного зв'язку та один з чинників сприяння адсорбції інгібітора на поверхні металу [14], зменшується майже в 2 рази в ряді (IV) > (V) > (VI) при одночасному зменшенні енергії граничних молекулярних орбіталей ($E_{(\text{HOMO})}$ від (-11,966 eV) до (-13,700 eV) та $E_{(\text{LUMO})}$ від (-5,223 eV) до (-5,627 eV)). Зокрема, негативне значення енергії $E_{(\text{HOMO})}$ молекули свідчить загалом про фізичний механізм її адсорбції на поверхні. Отримане числове значення ширини енергетичної щілини сполуки (IV) значно нижче (6,743 eV), ніж, наприклад, сполуки (V), яка містить бензильну групу (7,499 eV) й тим більше сполуки (VI) з метильним замісником (8,073 eV). Це свідчить про підсилення адсорбції в зазначеному ряді (IV) > (V) > (VI). Подібне (зменшення майже в 2 рази) спостерігається й для площі та об'єму поверхні молекули. Менш відчутно зменшення значення теплоти утворення. Отримані електронні характеристики N -алкілованих хінолінів свідчать про існування можливості ослаблення зв'язку катіонів з поверхнею металу, зниження екрануючого блокувального ефекту, що, як наслідок, має приводити до зменшення інгібуючої здатності в розглянутому ряді. Отже, результати квантово-хімічних розрахунків показують, що електронні характеристики молекули є важливими параметрами для прогнозування та оцінювання її інгібуючої здатності на поверхні металу.

Для перевірки цієї гіпотези проведено моделювання адсорбції хіноліній-катионів на Fe (100). Припущено, солі у водному середовищі повністю дисоційовані, і аніон не впливає на захисну здатність катіона. За основу брали розраховану рівноважну геометрію катионів.

Вивчено динаміку адсорбційної здатності молекул в залежності від будови замісника у атома азоту хіноліну відносно поверхні заліза. У кожному випадку розглядалася взаємодія однієї молекули *N*-заміщеного хіноліну з поверхнею заліза для визначення енергії зв'язування. Кластер заліза побудовано як суперкомірка з (15x15) елементарних комірок, його поверхню представлено як площину (100) [15, 16]. Для виключення крайових ефектів число атомних шарів прийнято рівним 8, а для коректного відтворення електронної структури об'єму атоми першого та другого шарів зафіксовано в «рівноважних» ідеальних позиціях об'ємної ґратки, тоді як інші елементи ґратки (поверхневі шари) оптимізувалися [17]. Зона Брілюєна представлена як 9x9x1 k-точкова сітка для ОЦК структури та при її інтегруванні використано метод Монкхорста-Пака. Релаксацію одержуваних структур проведено методом молекулярної механіки з використанням методу сполучених градієнтів для пошуку локального мінімуму потенціальної енергії системи до досягнення критеріїв збіжності по повній енергії системи менш 10^{-5} eV [18]. Використані значення параметрів розрахункової схеми були достатні для забезпечення надійності результатів. Для врахування впливу водного середовища в систему введено 50 молекул води.

Результати розрахунків адсорбційної здатності катионів представлено у вигляді значень «енергії адсорбції», обчисленої як сума вкладів «жорсткої» та «деформаційної» енергії адсорбції (табл. 3). «Жорстка» - енергія, яка потрібна для адсорбції нерелаксованих компонентів адсорбата на підложці, тобто перед етапом оптимізації геометрії. «Деформаційна»- енергія, яка вивільнюється при адсорбції релаксованих компонентів адсорбата на поверхні підложки.

Таблиця 3. Розрахункові значення енергій адсорбції катионів (IV) - (VI)

Table 3. Calculative values of energies of cation's (IV) - (VI) adsorption

Сполука	«Жорстка» енергія адсорбції, kcal/mol	«Деформаційна» енергія, kcal/mol	Енергія адсорбції, kcal/mol
IV	-125,2	-19,3	-144,5
V	-108,4	-10,2	-118,6
VI	-64,3	-8,5	-72,8

Найменшу здатність до адсорбції на поверхні металу з досліджуваних сполук має, як і очікувалося, катіон 1-метилхінолінія (VI) ($E = -72,8$ kcal/mol). На рис. 1 показано для спрощення тільки верхній моношар заліза та ділянки поверхні, що безпосередньо примикають до адсорбованих молекул катіона 1-метилхінолінія в оточенні молекул води.

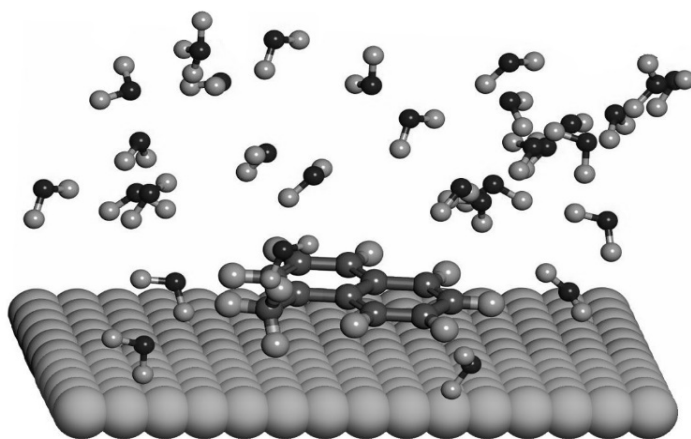


Рис. 1. Адсорбований на поверхні заліза катіон 1-метилхінолінія.
Fig. 1. Adsorbed cation 1-methyl quinolinium on the iron's surface.

При подальшому збільшенні об'єму алкільної частини катіона, тобто при адсорбції катіона 1-бензилхінолінія, спостерігається істотне (в 1,5 рази) зниження енергії адсорбції ($E = -118,6$ kcal/mol), отже покращення адсорбційної здатності. Найбільшу здатність до адсорбції на поверхні заліза має сполука (IV), хоча перехід від катіона 1-бензилхінолінія до катіона 1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-

1-іл) хінолінія супроводжується менш суттєвим зниженням енергії адсорбції, мабуть, через меншу різницю між об'ємами сполук (V) (R - бензил) і (IV) (R - 2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл), чим між об'ємами сполук (V) (R - бензил) та (VI) (R - метил). Таким чином, спостерігається зменшення адсорбційної здатності в ряді сполук (IV) → (V) → (VI).

Відомо, адсорбція на металевій поверхні та протикорозійна ефективність багатьох органічних сполук (з ненасиченими зв'язками, атомами N, O, S, P, що мають неподілені пари електронів) залежать від низки чинників, які стають домінуючими в тих чи інших умовах протікання корозійного процесу. При інгібуванні корозії заліза в кислотних розчинах високу захисну дію проявляють органічні речовини катіонного типу, що зумовлено, в основному, можливістю адсорбата і адсорбента утворювати електронні (ковалентні) зв'язки.

Усі вивчені *N*-алкілованіхіноліни інгібують корозію сталі в сірчанокиислому середовищі та проявляють досить високу захисну дію (табл. 4). При цьому ступінь протикорозійної ефективності помітно змінюється в ряду сполук (I) > (II) > (III).

Таблиця 4. Захисна ефективність солей (I) - (III)
Table 4. Protective efficiency of salts (I) - (III)

Сполука	I	II	III	Контроль
$K, g/m^2 \cdot h$	2,01	8,20	24,87	143,85
$Z, \%$	98,6	94,3	82,7	-
Примітка. Ст 20, 1 М H ₂ SO ₄ , C _{інг} = 0,01 mol/l, t = 50 °C, τ = 2,5 h				

Аналіз результатів корозійних випробувань (табл. 4) показує, що зміна інгібуючої ефективності відповідних солей *N*-алкілхінолінія добре узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків - існує аналогічна тенденція. А саме, протикорозійна активність 1-метилхіноліній йодиду (III) значно менша, ніж 1-бензилхіноліній броміда (II).

Молекулярне моделювання взаємодії потенційних інгібіторів з поверхнею заліза наглядно демонструє (рис. 1, рис. 2) залежність протикорозійної активності молекул від їх будови.

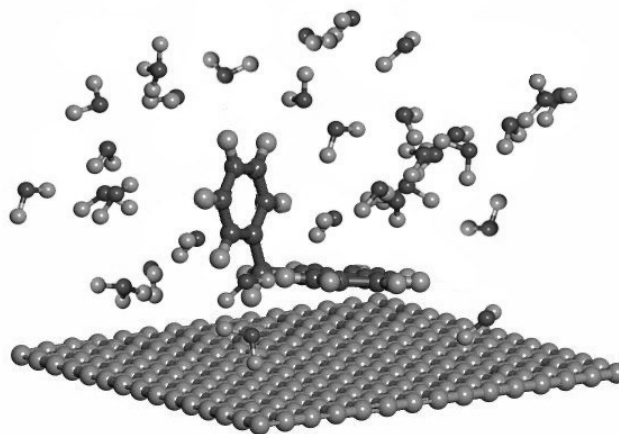


Рис. 2. Адсорбований на поверхні заліза катіон 1-бензилхінолінія.
Fig. 2. Adsorbed cation 1-benzylquinolinium on the iron's surface.

Внесок метильного замісника в інгібіторну ефективність 1-метилхіноліній йодиду незначний. Утворення захисного шару відбувається, переважно, за рахунок блокувального ефекту хінолінового кільця молекули, яке розташовано паралельно поверхні заліза (рис. 1). Заміна в 1-метилхіноліній йодидметильного замісника на бензильний призводить до збільшення протикорозійної активності. Це пояснюється як збільшенням загального екрануючого ефекту, так і появою додаткового адсорбційно-активного центру - π-електронів бензольного кільця, яке при перпендикулярному розташуванні до поверхні заліза (рис. 2) сприяє найбільш енергетично вигідній конформації молекули інгібітора.

Порівнюючи сполуки (II) і (III) слід відзначити важливу, але не визначальну, роль стеричного фактору в процесі інгібування корозії заліза.

Подальші ускладнення будови молекули інгібітора (введення декількох замісників, гетероатомів, ароматичних кілець, збільшення об'єму замісника) можуть сприяти посиленню захисної дії лише за умов, що потенційні адсорбційні центри будуть стерично доступними.

ВИСНОВКИ

1. Молекулярне моделювання взаємодії *N*-алкілованих хінолінів з поверхнею Fe (100) наглядно демонструє залежність адсорбційної здатності молекул від їх будови, а саме, від об'єму і розташування (паралельного чи перпендикулярного) замісника у атома азоту хіноліна до поверхні заліза.

2. Серед досліджуваних сполук найбільший антикорозійний ефект ($Z = 98,6\%$) має 1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл) хіноліній бромід(I), що пояснюється одночасною дією сукупності факторів: значним об'ємом замісника і, як наслідок, збільшенням інгібірованої екрануючої поверхні заліза; наявністю неподіленої електронної пари атома азоту і π -електронів ароматичного кільця замісника.

3. Метод комп'ютерного молекулярного моделювання є альтернативним вибором для дизайну і розробки нових органічних інгібіторів корозії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kuznetsov, Yu. I. Organic inhibitors of corrosion of metals / Yu. I. Kuznetsov. – New York : Plenum Press, 1996. – 283 p.
2. Григорьев В.Г., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии – Ростов н/Д : Ростовский н/Д ун-т, 1978. – 184 с.
3. Sastri V.S. Green corrosion inhibitors: Theory and Practice. – Wiley, 2011. – 328 p.
4. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 86, № 9. – P. 17-41.
5. Вейганд-Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
6. Ermer O. Calculation of molecular properties using force fields. Applications inorganic chemistry // Structure and Bonding. – 1976. – Vol. 27, № 3. – P. 161-211.
7. Barriga J., Coto B., Fernandez D. Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces // Tribology International. – 2007. – Vol. 40, № 6. – P. 960-966.
8. Accelrys Material Studio v.5.0 // BIOVIA, 5005 Wateridge Vista Drive, San Diego, CA 92121, USA / <http://accelrys.com/resource-center/downloads/updates/materials-studio/mstudio50/details.html>
9. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // Journal of Molecular Modeling. – 2013. – Vol. 19, № 1. – P. 1-32.
10. Stewart J.J.P. MOPAC2012: program. – Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2013. – Mode of access: <http://openmopac.net>.
11. Suenaga M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS // Journal of Computer Chemistry Japan. – 2005. – Vol. 4, № 1. – P. 25 - 32.
12. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Лящук С.Н. О роли структуры замещенных азинов в ингибировании азотной коррозии // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 360-364.
13. Doroshenko T.F., Lyashchuk S.M., Shevchenko O.M. Anticorrosion properties of 8-oxoquinoline derivatives // Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 5. – P. 627-633.
14. Kandemirli F., Sagdinc S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones // Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49. – P. 2118-2130.
15. Pereiro V., Baldomir D., Iglesias M., Rosales C. And Castro M. Model potential density functional study of small cobalt clusters, Co_n, n ≤ 3 // International Journal of Quantum Chemistry. – 2001. – Vol. 81, № 6. – P. 422-430.
16. Связь параметров адсорбции органических соединений на поверхности железа с эффективностью действия противоизносных присадок к дизельным топливам / И.С. Файзрахманов., Е.Г. Ахметзянов, И.В. Вакулин, И.Р. Хайрудинов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 28-30.
17. Khaled K. F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 3484-3492.
18. Khaled K. F. Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2009. – Vol. 13, № 5. – P. 1743-1756.