

раздел ХИМИЯ

УДК 544.1, 544.7

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.4.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИИ НЕЙТРАЛЬНОЙ И ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ АЦЕТОФЕНОН ОКСИМА© Д. Ю. Карачевский^{1,2*}, А. Г. Мустафин²¹ООО «РН-БашНИПИнефть»

Россия, Республика Башкортостан, 450006 г. Уфа, ул. Ленина, 86, к. 1.

²УфИХ УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

*Email: daniilkarachevskij@gmail.com

В рамках выполненных работ проведены исследования по изучению квантово-химических параметров адсорбции нейтральной и протонированной форм ацетофенон оксима, изучены глобальные дескрипторы реактивности: самые высокие занятые молекулярные орбитали (НОМО), самые низкие незанятые молекулярные орбитали (LUMO), энергетический зазор, энергия ионизации, сродство к электрону и доля перенесенных электронов. Построены карты изоповерхностей НОМО и LUMO нейтральной и протонированной молекул. На основе полученных значений доказано, что нейтральная форма ацетофенон оксим более предпочтительна для процесса адсорбции на поверхность металла, чем протонированная. Данное явление объясняется тем, что нейтральные молекулы являются более «мягкими» соединениями и обладают низкой стабильностью, а, следовательно, имеют тенденцию к переносу электронов атомами железа с дефицитом электронов.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, адсорбция, ацетофенон оксим, нейтральная и протонированная форма.

Введение

Важной стадией для процесса ингибирования сталей является процесс адсорбции ингибитора коррозии на поверхности металла. Данный процесс зависит от большого количества внешних и внутренних факторов, но прежде всего от электронной структуры соединения, которая определяет способность к физической или химической сорбции на поверхности металла, а также от заряда на поверхности металла и частиц органического соединения [1–2].

Существует разделение в процессах сорбции:

1. Физическая адсорбция является в основном кулоновским взаимодействием частицы ингибитора коррозии и поверхности металла. Для физической адсорбции характерна многослойная адсорбция и отсутствие активационного барьера.

2. Химическая адсорбция характеризуется образованием химических связей между частицами ингибитора и поверхностью металла. За подобное взаимодействие отвечают реакционные центры молекул. С точки зрения органических ингибиторов важно наличие в структуре атомов серы, азота и кислорода [3], данные атомы позволяют улучшить донорно-акцепторное взаимодействие органического соединения с поверхностью металла.

3. Важно отметить, что помимо представленных выше механизмов, существует промежуточная стадия, которая характеризуется электронодонорным взаимодействием, связанным с переносом заряда от донорного к акцепторному механизму (лимитировано полным переносом электронов от органического ингибитора к поверхности металла). Таким образом, физическая адсорбция смещает электроны, а химическая адсорбция полностью переносит электроны адсорбента к твердому телу.

Ранее в работах [4] показано, что кетоксими могут выступать в качестве добавки к активной основе или индивидуальной активной основы для ингибирования коррозии металлов в агрессивных средах, но нераскрытым остается вопрос характеристик и механизма процесса адсорбции. Одно из наиболее эффективных соединений – ацетофенон оксим. Данное соединение позволяет эффективно и долговременно защитить поверхность от коррозии. Ацетофенон оксим широко используется в текстильной, пластмассовой и лакокрасочной промышленности в качестве антиоксиданта [4]. Учитывая вышесказанное, применение ацетофенон оксима в качестве ингибитора коррозии может быть перспективно с технологической и экономической точек зрения.

Для понимания адсорбционных характеристик кетоксимов (активная основа ингибитора коррозии) используется метод квантово-химического расчета. Данное исследование позволит изучить некоторые структурные и электронные особенности, которые могут объяснить причины адсорбционных свойств ацетофенон оксима.

Материалы и методы

Были проведены квантово-химические расчеты для исследования реакционной способности отдельных молекул ингибитора. Данные расчеты проводились в программном комплексе Gaussian 03 [5], исследовались механизмы адсорбции молекулы ацетофенон оксима на поверхность металла, а также электронные свойства формирующейся поверхности. Исследование проводится в 2 этапа:

- 1) проведение полной оптимизации структуры для нейтральной структуры;
- 2) оптимизация структуры для протонированной структуры.

Важно отметить, что каждый раз после оптимизации проводился расчет энергетического положения орбиталей и распределения зарядов по атомам кластера и расчет колебательного спектра. Расчет колебательных спектров кластеров использовался, с одной стороны, с целью убедиться в том, что полученная структура действительно соответствует локальному минимуму или переходному состоянию (о чем свидетельствовало отсутствие или наличие в спектре колебательной моды с мнимой частотой), а с другой стороны, с целью получить нулевую поправку для энергии, учитывающую нулевые колебания молекул, которая принималась во внимание при расчетах полных энергий для построения энергетических диаграмм химических реакций. Полная оптимизация геометрии тестируемых соединений была проведена с использованием теории функционала плотности (DFT), функционала GGA и базового набора DNP [4]. В процессе расчета использовался код DMol3 [2–3], что позволило адекватно и на хорошем уровне описать возможные адсорбционные процессы, а также точно рассчитать все параметры. Вычисленные квантово-химические параметры включают энергию самой высокой занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}), энергию самой низкой незанятой молекулярной орбитали (E_{LUMO}), энергетическую ширину запрещенной зоны (ΔE) и долю перенесенных электронов (ΔN). Эти показатели квантово-химической реактивности рассчитывались при помощи следующих соотношений [4]:

энергетическая ширина запрещенной зоны:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}; \quad (1)$$

химический потенциал:

$$\chi = -\mu = \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2}; \quad (2)$$

«мягкость»:

$$\sigma = \frac{1}{\eta}; \quad (3)$$

электрофильность:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}; \quad (4)$$

нуклеофильность

$$\epsilon = \frac{1}{\omega}; \quad (5)$$

доля перенесенных электронов:

$$\Delta N = \frac{\Phi - \chi}{2\eta}. \quad (6)$$

Глобальные дескрипторы реактивности, такие как самые высокие занятые молекулярные орбитали (HOMO), самые низкие незанятые молекулярные орбитали (LUMO), энергетический зазор, энергия ионизации, сродство к электрону и доля перенесенных электронов, могут обеспечить способ оценки реактивности отдельных молекул, позволяя легко узнать их электронные характеристики без внешних возмущений [5].

Результаты

Перед проведением квантово-химических расчетов рассмотрены карты изоповерхностей HOMO и LUMO как нейтральной, так и протонированной молекулы (рис. 1). Распределение плотностей HOMO и LUMO позволяет получить представление о реакционной способности и химических свойствах молекул. Распределение плотности HOMO на молекуле или ее части указывает на область богатую электронами, где, вероятно, будут происходить химические реакции с другими химическими соединениями посредством передачи электронов [6]. С другой стороны, плотность LUMO на молекуле или ее части указывает на ее склонность принимать электроны и подвергаться нуклеофильной атаке [7]. Рассматривая карты HOMO-LUMO как нейтральных, так и протонированных молекул ацетофенон оксима, можно сделать вывод, что плотности HOMO и LUMO распределены по всем молекулярным структурам.

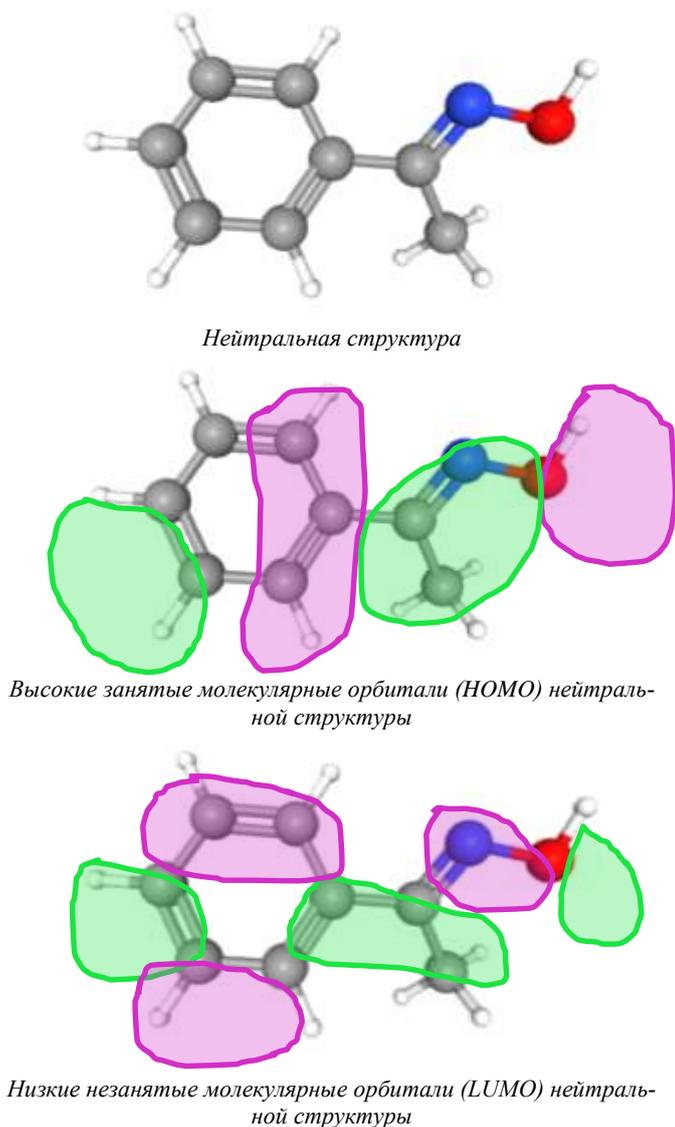


Рис. 1. Оптимизированные молекулярные структуры (при помощи ДФТ-метода), карты распределения плотностей высоких занятых молекулярных орбиталей (НОМО) и низких незанятых молекулярных орбиталей (LUMO) для нейтральной и протонированной структуры ацетофенон оксима.

Это означает, что целые молекулярные структуры могли бы действовать как частицы, отдающие и/или принимающие электроны при взаимодействии с поверхностью металла. Однако, учитывая тот факт, что молекуле может быть трудно вступать в донорно-акцепторные взаимодействия по всем своим атомным участкам, карты НОМО-LUMO не совсем корректны и не могут быть использованы для различения реакционной способности исследуемых молекул.

Предполагается, что молекула с более высокой энергией НОМО проявляет более высокую способность отдавать электроны, в то время как более низкая энергия LUMO указывает на ее склонность принимать электроны [8]. Анализ квантово-химических параметров, представленных в *табл. 1*, показывает, что нейтральная молекула ацетофенон оксима проявляет более высокую склонность отдавать и принимать электроны, учитывая ее более высокую энергию НОМО и более низкие значения энергии LUMO по сравнению с протонированной молекулой [7].

Таблица 1

Квантово-химические параметры нейтральной и протонированной форм ацетофенон оксима, полученные методом DFT

Молекула	$E_{НОМО}$ эВ	E_{LUMO} эВ	ΔE эВ	η	ω	σ	ΔN	E
Нейтральная	-6.054	-4.348	1.706	0.853	15.856	1.172	-0.223	0.063
Протонированная	-6.442	-3.636	2.806	1.403	9.049	0.712	-0.078	0.110

Обсуждение результатов

Химическую реакционную способность и стабильность молекул можно обсуждать с учетом их химической твердости (η) и мягкости (σ), что коррелирует с энергетической шириной запрещенной зоны НОМО-LUMO (ΔE) [9–10]. Молекуле с высокой химической твердостью (высокий энергетический зазор) потребуется много энергии, чтобы претерпеть химические изменения или вступить в реакцию с другими молекулами из-за более высокого энергетического барьера для переноса электронов [11]. Химическая мягкость, с другой стороны, является обратной величиной химической твердости и означает восприимчивость молекулы к переносу электронов другими химическими соединениями, т.е. к нуклеофильным атакам [10]. «Твердые» молекулы имеют большой энергетический зазор ΔE , а «мягкие» молекулы имеют небольшой энергетический зазор ΔE [11]. Согласно результатам, приведенным в *табл. 1*, нейтральные молекулы имеют очень малые значения энергетического зазора, и, следовательно, можно утверждать, что нейтральные молекулы «мягче» протонированных, соответственно, нейтральные обладают очень низкой стабильностью, что повышает их реакционную способность к поверхности железа.

Нуклеофильность (ϵ) и электрофильность (ω) – это два понятия, которые описывают способность молекулы, богатой электронами, отдавать их, а молекулы с дефицитом электронов – принимать [8]. Однако, несмотря на схожие концепции, эти два параметра не обязательно связаны с энергиями НОМО и LUMO, учитывая вклад других факторов, таких как стерические препятствия и наличие функциональных групп. Из результатов, приведенных в *табл. 1*, можно видеть, что нейтральная форма обладает очень высокой электрофильностью по сравнению с протонированной молекулой, в то время как в случае нуклеофильности наблюдается обратное.

Доля перенесенных электронов (ΔN) является одним из хорошо известных показателей реактивности, описывающих тенденцию молекул переносить свои электроны на металлическую поверхность. Сообщалось, что положительное значение ΔN подразумевает способность молекулы переносить свои электроны, а отрицательное – наоборот [12–13]. В случае настоящего исследования рассчитанные значения ΔN указывают на то, что протонированная молекула ацетофенон оксима имеет большую склонность переносить свой электрон на поверхность железа, в то время как нейтральная демонстрирует противоположное поведение. Следовательно, можно сделать вывод, что этот параметр не в состоянии предсказать такую же прочность адсорбции и сцепления испытываемых соединений с поверхностью железа.

Заключение

Согласно квантово-химическим параметрам можно сделать вывод, что реакционная способность исследуемых молекул может быть успешно предсказана на основе принципа жестких и мягких кислот-оснований (ЖКМО). Основываясь на этой теории, обнаружено, что реакционная способность нейтральной формы ацетофенон оксима преобладает над способностью протонированной формы. Нейтральные молекулы являются более «мягкими» соединениями и обладают низкой стабильностью, а следовательно, имеют тенденцию к переносу электронов атомами железа с дефицитом электронов. Следует отметить, что нет существенной корреляции между другими квантово-химическими параметрами и результатами эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даминов А. А., Рагулин В. В., Волошин А. И., Телин А. Г. Современная практика применения противокоррозионной защиты оборудования в нефтедобывающих скважинах // Инженерная практика. 2020. №6. С. 30–44.
2. Ситдииков С. С., Телин А. Г., Рагулин В. В., Волошин А. И., Даминов А. А. О совместимости ингибиторов в процессах добычи нефти // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». 2012. №1. С. 34–36.
3. Карачевский Д. Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Изучение ингибирующих свойств кетоксимов в сероводородсодержащих средах // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2024. №2 (в печати).
4. Карачевский Д. Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Подбор оптимальной композиции ингибитора коррозии на основе имидазолина с кетоном или кетоксимом в кислотной среде // «Экспозиция. Нефть. Газ» (на согласовании).
5. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27. P. 1787–1799.
6. Delley B. An All-electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 508–517.
7. Delley B. From Molecules to Solids with the DMol 3 Approach // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 7756–7764.
8. Ansari A., Ou-Ani O., Oucheikh L. et al. Experimental, Theoretical Modeling and Optimization of Inhibitive Action of Ocimum Basilicum Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for C38 Steel in 0.5 M H₂SO₄ Medium // Chem. Afr. 2022. Vol. 5. P. 37–55.
9. Saha S. K., Murmu M., Murmu N. C., Banerjee P. Evaluating Electronic Structure of Quinazolinone and Pyrimidinone Molecules for Its Corrosion Inhibition Effectiveness on Target Specific Mild Steel in the Acidic Medium: A Combined DFT and MD Simulation Study // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 224. P. 629–638.
10. Obot I. B., Macdonald D. D., Gaseem Z. M. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part I: An Overview // Corrosion Science. 2015. Vol. 99. P. 1–30. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.01.037.
11. Saha S. K., Murmu M., Murmu N. C., Banerjee P. Benzothiazolylylhydrazine Azomethine Derivatives for Efficient Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Environment: Integrated Experimental and Density Functional Theory cum Molecular Dynamics Simulation Approach // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 364. P. 120033. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120033.
12. Isin D. O., Karakus N. Quantum Chemical Study on the Inhibition Efficiencies of Some Sym-Triazines as Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. Vol. 50. P. 306–313. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.035.
13. Pearson R. G. Hard and Soft Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. P. 3533–3539.

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.4.6

INVESTIGATION OF QUANTUM CHEMICAL PARAMETERS OF ADSORPTION OF NEUTRAL AND PROTONATED FORMS OF ACETOPHENONOXIM© D. Yu. Karachevsky^{1,2*}, A. G. Mustafin²¹ "RN-BashNIPIneft" LLC

Office 1, 86 Lenin st., 450006 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Institute of Chemistry, Ufa federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: daniilkarachevskij@gmail.com

As part of the work performed, studies were conducted on the quantum chemical parameters of adsorption of neutral and protonated forms of acetophenone oxime, global descriptors of reactivity were studied: the highest occupied molecular orbitals (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO), energy gap, ionization energy, electron affinity and the proportion of transferred electrons. Maps of HOMO and LUMO isosurfaces of neutral and protonated molecules have been constructed. On the basis of the obtained values, it is proved that the neutral form of acetophenoxime is more preferable for the adsorption process on the metal surface than the protonated one. This phenomenon is explained by the fact that neutral molecules are more "soft" compounds and have low stability; therefore, they tend to transfer electrons to iron atoms with electron deficiency.

Keywords: quantum chemical calculation, adsorption, acetophenone oxime, neutral and protonated form.

Received 07.08.2024.