

- 3) *Buchheit R.G. et al.* Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 // *Journal of Electrochemical Society* – 1997. – Vol.144. – P. 2621-2628.
- 4) *Stewart J.J.P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – Vol.4, №1. – P. 1-105.
- 5) <http://www.fqspl.com.pl>.
- 6) *Hermann, K.; Pettersson, L. G. M.; Casida, M. E. et al.* StoBe2006, Version 2.2; 2.2 ed., 2006.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ МЕТАЛОХЕЛАТНИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ПОВЕРХНЕВІЙ МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ

Старчак В. Г., Осовик А.П., Селивоненко Б.О., Буяльська Н.П.

Чернігівський державний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка, chgpu@chgpu.cn.ua

Вступ. Перспективи розвитку нанотехнології в найближчому десятиріччі вказують на пріоритети використання її досягнень в матеріалознавстві, машинобудуванні, енергетиці, охороні навколишнього середовища [1, 2]. Однак, чимало її аспектів (нанотрибологія, нанокорозія, нанохелатування тощо) ще недостатньо знаходяться в полі зору дослідників. Дуже обмежені літературні дані про поверхневу модифікацію конструкційних, композитних, електротехнічних, будівельних матеріалів шляхом наномасштабного металохелатування [1 - 3].

Постановка задачі дослідження. Мета даної роботи – показати можливості наукового прогнозу активності наномасштабного металохелатування на основі комп'ютерного моделювання утворення металохелатних наноструктур при поверхневій модифікації матеріалів для підвищення їх тривкості, техногенно-екологічної безпеки в агресивних середовищах екологічно небезпечних виробництв.

Результати експериментів та їх обговорення. Металохелатування – процес утворення металохелатних комплексів, які здатні формувати, при певних умовах, захисну наномасштабну плівку на поверхні металу. Історія розвитку координаційної хімії металохелатів, почалася з одержання в 1885 р. відомим хіміком-органіком Ільїнським першого металохелату за реакцією залізного купоросу з α -нітрозоз- β -нафтолом. І продовжилася Вернером в 1893 р., який вперше описав будову металохелату $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Термін «хелат» введено в 1920 р. Морганом і Дрю. Хелатоутворення помітно змінює властивості вихідних реагентів та грає велику роль в хімії, біології, матеріалознавстві, техногенно-екологічній безпеці конструкційних, композитних матеріалів.

Модель утворення хімічних зв'язків в металохелатах ґрунтується на концепції донорно-акцепторної взаємодії донорних (акцепторних) атомів полідентатних лігандів з іонами (атомами) металу і описується з позицій теорій молекулярних орбіталей (ТМО), кристалічного поля (ТКП) і поля лігандів (ТПЛ), з утворенням σ -, π -донорно-акцепторних і π -дативних зв'язків. В результаті можуть утворюватися молекулярні, макроциклічні, поліядерні металохелати, внутрішньокмплесні сполуки, металохелати з π -зв'язками. Ймовірність хелатуючої дії збільшується при переході до полімерних структур з хелатуючими макролігандами, що утворюють з металами макромолекулярні металохелати (ММХ). Це забезпечує значну «післядію» захисту від агресивного середовища. Тому конденсовані багатоядерні гетероциклічні сполуки сприяють зміцненню зв'язків з металом не тільки за рахунок гетероатомів, але й π -електронної взаємодії ядра з поверхнею металу. Ефективність металохелатування залежить від аніонного складу розчину, його концентрації, рН, природи центрального атому (адсорбційної властивості, що обумовлено атомними радіусами, потенціалом іонізації, теплою сублімації, електронегативністю, роботою виходу електрону, енергією зв'язку $M - M$, рівнем Фермі, числом вільних e^- , середньою енергією d-зони і т.і.), але визначаються електронними та термодинамічними параметрами хелатоутворювачів (ХО) – полідентатних лігандів.

Комп'ютерне моделювання утворення металохелатних наноструктур здійснено за напівемпіричним методом MNDO-PM 3, що враховує інтеграли міжелектронного відштовхування, включаючи одноцентрові перекривання. Загальне число параметрів скорочується з 102 (проти MINDO/3) до 41. Метод MNDO-PM 3 дає можливість моделювати (за рахунок полярних замісників у Ph-, Im-, Rуг-, Tz-кільцях) довжину, порядок зв'язків, їх міцність, валентні, двогранні кути, величини повних зарядів та електронну густину на атомах, електронну заселеність орбіталей, термодинамічні характеристики – повну (Еп) енергію та електронну (Еел, еВ), іонізаційний потенціал I, еВ, дипольний момент, поляризуємість молекули ГТЦ – ПАР з повною оптимізацією її геометрії.

Кількісні характеристики термодинамічних властивостей, електронних зарядів на атомах в молекулах ГТЦ – ХО дають можливість зробити науковий прогноз по виявленню найбільш активних РЦ (реакційних центрів), їх спроможності до взаємодії в рамках концепції ЖМКО Пірсона (особливо з позицій додаткової стабілізації металохелатів за рахунок взаємодії м'якої кислоти – поверхневих атомів Ме з м'якою основою (Im та інші ГТЦ); активності електронного переносу за резонансним та мезомерним механізмами, хемосорбційних процесів з О-, N-, С-протонуванням, за участю молекулярних, Kat- та An-форм ГТЦ. Це обумовлює внутрішньомолекулярний та міжмолекулярний синергізм дії розроблених синергічних металохелатуючих композицій (СМХК) із залученням відходів виробництва (капролактама (К) – ЧВО «Хімволокно», МП РХЗ «Азот» та ін.) та споживання (некондиційних, за строком вживання, фармпрепаратів і малотоксичних пестицидів) із синергічними добавками – ГТЦ – ХО [3 - 5].

Олігомери в складі К, МП підсилюють утворення стійких ($K_{st} = 10^6 \dots 10^{20}$) макромолекулярних металохелатних комплексів на поверхні Ме за рахунок реакцій нуклеофільного заміщення лігандів, блокування анодних, катодних ланок металу, за участю процесів хімічної та електрохімічної полімеризації. Певну роль відіграє каталітична активність Ме-поверхні, що промотує реакції за участю ГТЦ – ХО, з утворенням ММХ [3 - 5].

Підтверджено підвищення довговічності, тривкості вуглецевих, низьколегованих, неіржавіючих сталей, боралюмінієвих та полімерних (на основі модифікованих ЕПС) композитів в агресивних середовищах за рахунок наномасштабного поверхневого металохелатування в умовах формування металовиробів, при хімічній очистці ТЕО, в електрохімічних процесах (травлення, нанесення гальванічних покриттів і т. і.), дії СМХК як біоцидів, інгібуючих добавок для захисту металовиробів від корозійно-механічного руйнування, запобігання техногенних аварій технічних споруд екологічно небезпечних виробництв [3 - 5].

Висновки:

1. Комп'ютерне моделювання утворення металохелатних наноструктур при поверхневій модифікації матеріалів дає можливість ціленаправленому науково обґрунтованому вибору СМХК для підвищення техногенно екологічної безпеки експлуатації технічних споруд.

2. Наявність захисних металохелатних плівок (40...60 нм) на поверхні Ме підтверджено спектральними методами: ІЧ-, Оже-спектроскопією, рентгеноспектральним аналізом.

- 1) Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. Роко, Р. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
- 2) Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в нанодисперсних системах. – Київ: Наук. думка, 2001. – 180 с.
- 3) Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні в протикорозійному захисті / В.Г. Старчак, Н.П. Буальська, С.Д. Цибуля та ін. // Фіз.-хім. механіка матер. – Спецвип. № 4. – 2004. – Т.2. – С. 738 – 741.
- 4) Повышение долговечности материалов наномасштабным металлохелатированием / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, С.А. Алексеенко и др. // Современное материаловедение: достижения и проблемы. – Киев: ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ, 2005. – С. 540 – 541.
- 5) Повышение надежности, долговечности, экологической безопасности конструкционных материалов наномасштабным поверхностным металлохелатированием / В.Г. Старчак, С.А. Алексеенко, Н.П. Буальская и др. // Техника машиностроения. – 2006. – №6. – С. 45 – 51