

*Олена ЧИГИРИНЕЦЬ, Вікторія ВОРОБІЙОВА, Сергій ЛІПАТОВ*

## **КВАНТОВО-ХІМІЧНА ОЦІНКА ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ЕКСТРАКТУ ШИШОК ХМЕЛЮ**

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" просп. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, 03056. Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Неміровича-Данченка-2, м. Київ, 01011.*

*Olena CHYGYRYNETS', Victoriya VOROBYOVA, Sergiy LIPATOV*

## **QUANTUM CHEMICAL STUDY OF CORROSION INHIBITION EFFICIENCY THE MAIN COMPONENTS THE EXTRACT OF HOPE CONES**

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" 37, Peremohy Ave., build. 4, Kyiv, 03056, Ukraine. Kyiv National University of Technologies and Design, 2 Nemirovicha-Danchenko str, Kyiv, 01011.*

### **ABSTRACT**

A semiempirical approach involving quantum chemical calculations was used to rationalize the extract of hop cones inhibitory action. The molecular spatial structure, atomic charges, HOMO and LUMO energy and HOMO density of the main types components that constitute in the extract of hop cones, have been theoretically investigated using HyperChem 7.00 computer package. Obvious correlations were found between corrosion inhibition efficiency and some quantum chemical parameters such as highest occupied molecular orbital (HOMO). The paper discusses the relationship between the physicochemical and electronic characteristics of steel and molecular parameters of inhibitors that allows a better prediction of the efficiency of volatile inhibitors of atmospheric corrosion (VIACs) of metals. The efficiency of the main type's components that constitute in the extract of hop cones for their metals in simulated atmospheric water was studied by gravimetric measurements.

**KEY WORDS:** *volatile corrosion inhibitors, extracts raw plant materials, hop cones, atmospheric corrosion.*

### **ВСТУП**

На сьогодні особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії займають леткі (ЛІАК) або парофазні, які, випаровуючись при температурі навколишнього середовища, у вигляді пари досягають металу і, адсорбуючись на його поверхні, забезпечують надійний захист металевого виробу [1]. Як ЛІАК досліджено і рекомендовано велику кількість сполук різних хімічних кла–сів. Однак підвищення вимог екологічної безпеки обмежує застосування більшості розроблених у минулому інгібіторів корозії. У зв'язку з цим актуальним є питання створення нових паро–фазних інгібіторів атмосферної корозії, які відрізняються не тільки простотою отримання та ефективністю інгібування, але й екологічною безпекою.

У зв'язку з цим для створення протикорозійних засобів перспективним є використання рослинної сировини, що вже є джерелом природно синтезованих органічних сполук, які відрізняються не тільки безпечністю, але й щорічною поновлюваністю та низькою собівартістю. Так авторами було встановлено, що перспективною сировиною для розробки інгібуючих матеріалів в Україні є і відходи сільськогосподарських переробних підприємств, і окремі види рослин, що вирощуються у промислових обсягах [2].

Встановлено, що ізопропанольний екстракт шишок хмелю як ЛІАК забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі від атмосферної корозії (70% в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби за результатами гравіметричних випробувань). Авторами визначено [3], що леткі сполуки екстракту шишок хмелю мають багатоконпонентний склад, однак залишається не відомим, які саме із сполук забезпечують інгібуючу ефективність екстракту. В той же час загально визнано [1], що формування захисної плівки та її захисні властивості будуть залежати як від хімічної природи складових композиції леткого інгібітора, так і від власти–

востей поверхні. Тому актуальним є визначення переліку компонентів екстракту шишок хмелю, які вносять основний вклад у формування захисного шару та протикорозійну дію парофазного інгібітора атмосферної корозії сталі на його основі.

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ

Адсорбційні центри та сила взаємодії з поверхнею металу основних компонентів екстракту шишок хмелю оцінено за квантово-хімічними розрахунками (КХР). Для КХР використовували метод молекулярної механіки MM+ і напівемпіричний метод MNDO при повній оптимізації геометрії молекул за алгоритмом Поллака-Рібери з використанням програми HyperChem7.00 [4].

При експериментальному моделюванні протикорозійної дії екстракту рослинної сировини використовували індивідуальні органічні сполуки, які є основними складовими компонентами за результатами власних досліджень [2]: фурфурол, тимол, ментол, ванілін, лімонен, гераніол, бузковий альдегід. Оцінку інгібуючих властивостей органічних сполук здійснювали при їх розчиненні в ізопропанолі в концентрації 2 г/л.

Прискорені корозійні випробування інгібуючих композицій проведені шляхом витримки в термокамері зразків Ст3, розміщених у герметичній посудині з дистильованою водою і ємністю з легким інгібітором, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (1 цикл випробувань складав: 8 годин при температурі 40°C і 16 годин – при температурі 25°C). Загальна тривалість випробувань склала 21 добу. Поверхню металевих зразків перед випробуваннями звільняли від задирів і шліфували наждаковим папером різної зернистості. Потім пластини промивали ацетоном, дистильованою водою, висушували до постійної маси, витримували в ексікаторі над CaCl<sub>2</sub> протягом 24 годин та зважували з точністю до 0,0001 г відповідно до вимог ГОСТ 9.909 – 86.

Компонентний склад легких сполук рослинного екстракту вивчали методом хроматомаспектрометрії (ГХ-МС) на газовому хроматографі “FINIGAN FOCUS” з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Компоненти екстрактів ідентифікували, зіставляючи час утримування піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів “NIST-5”, а також з використанням лінійних індексів утримування. Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

При дослідженні компонентного складу легких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю методом газової хроматомаспектрометрії встановлено [3] близько 40 сполук, серед яких домінують: фенольні сполуки, представлені флавоноїдами, а саме тимол (12,3%); карвакрол (3,7%), ванілін (7,0%); карбонові та фенолкарбонові кислоти: масляна (1,3%), валер'янова (4,7%), лінолева (0,3%), олеїнова (3,1%). Також у значній кількості в екстракті шишок хмелю присутні терпеноїди та терпени: ментол (7,4%), лімонен (4,6%), гераніол (5,5%), та кетони: ундекан-2-он (2,0%), 3-гідроксиметил (0,5%), 2-гексанол, 2,3-диметил (6,4%), 2-тридеканон (2,4 %), а також спирти (гераніол, 1-докосанол).

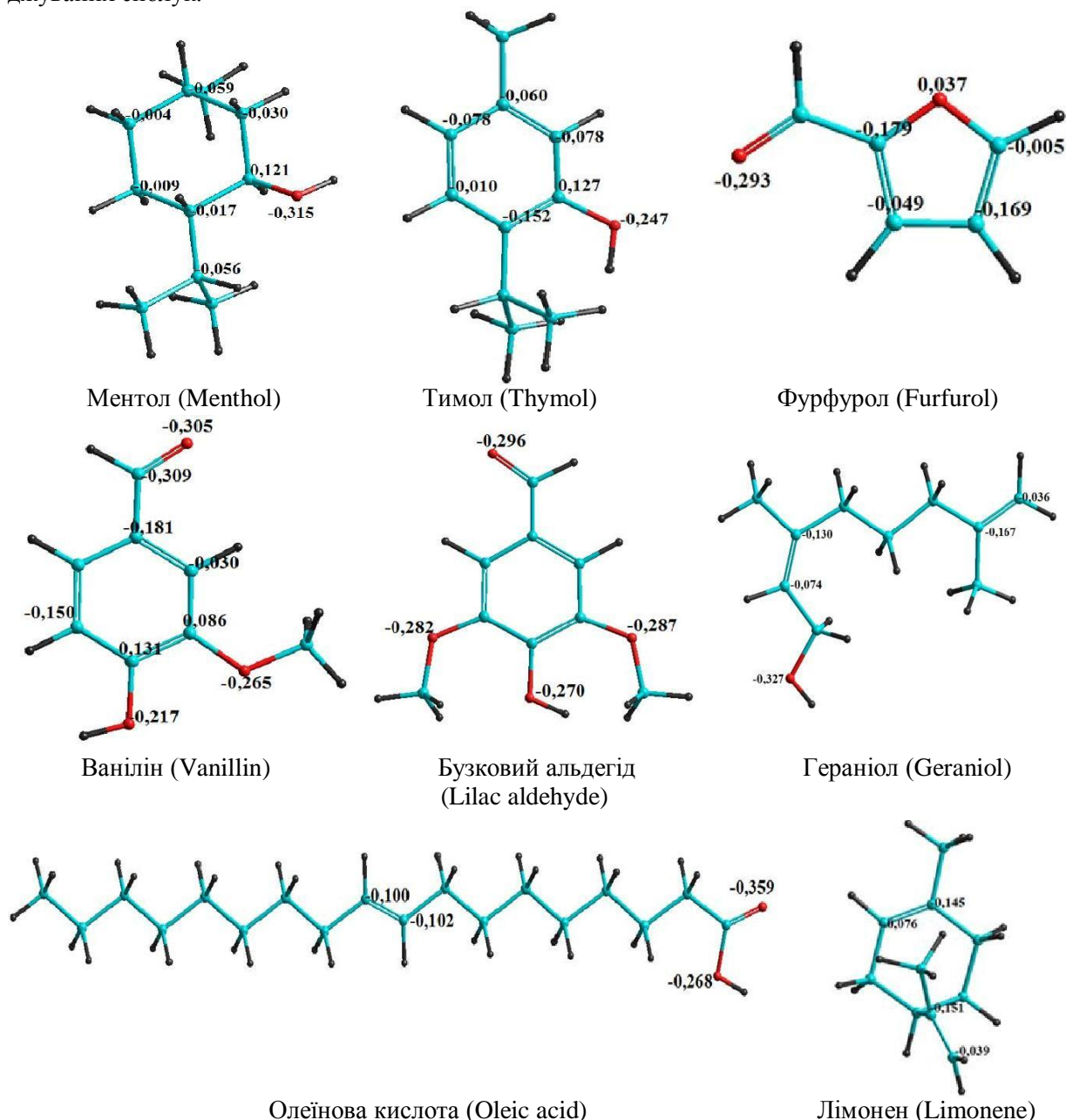
З урахуванням багатоконпонентного складу ізопропанольного екстракту шишок хмелю залишається не відомим, які з його легких сполук вносять найбільший вклад в інгібуючу ефективність. Тому необхідно було провести оцінку протикорозійної здатності основних складових ізопропанольного екстракту шишок хмелю, що містяться в ньому. Для цього обрані представники різних класів: з ряду фенольних сполук – тимол; жирних кислот – олеїнова; альдегідів – фурфурол, ванілін; терпенових сполук – ментол та лімонен.

Відповідно до літературних даних адсорбційну активність органічних молекул (реакційну здатність) можна оцінити за індексами реакційної здатності (ІРЗ), отриманими шляхом квантово-хімічних розрахунків електронних і енергетичних характеристик системи. Із цього загального визначення зрозуміло, що таких індексів існує досить багато і з кожним роком стає ще більше [5, 6]. Очевидно, що механізм адсорбції легких сполук ізопропанольного екстракту буде значно складніший, ніж у випадку фізичної адсорбції, що зумовлено високою реакційною здатністю вихідних сполук. Як відомо [7], адсорбція органічних речовин відбувається через реакційні центри

молекули (атоми з вільною парою електронів) на атомі заліза з частково заповненою d-орбітальною, в результаті чого на поверхні утворюються хімічні комплекси органічних речовин з металом.

Одним із індексів хімічної реакційної здатності молекул є електронна густина на граничній орбіталі. Метод граничних орбіталей, запропонований Фукуї [5, 6], визначає відносну реакційну здатність сполук за енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі молекули. На основі розрахунків електронних зарядів можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу буде відбуватися по атомах, де сконцентрована найбільша електронна густина, оскільки на них розташовані найбільш електронегативні заряди.

Базуючись на розрахунках електронних зарядів (рис. 1) та з урахуванням розподілу електронної густини ВЗМО, можна зробити висновки, про можливі механізми адсорбції досліджуваних сполук.



**Рис. 1.** Структура молекул вибіркових сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю після оптимізації їх геометрії (Hyper Chem 7.0, RHF розрахунок за методом MNDO-PM3) та розподіл зарядів.

**Fig.1.** The inhibitor molecules structure the extract of hop cones obtained after a geometric optimization procedure using Hyper Chem 7.0 computer package (RHF calculation, singlet state, PM3 parameterization).

Так у молекул тимолу та ментолу реакційні центри розміщені на атомі кисню і частково на атомах вуглецю бензольного кільця (рис. 1). Таким чином, молекули здатні адсорбуватися на поверхні металу завдяки наявності в ній декількох адсорбційних центрів.

Розрахунки показали, що в молекулі досліджуваного альдегіду, а саме фурфуролу, активним центром для хімічної взаємодії є атом кисню карбонільної групи. Але з урахуванням розподілу хвильової функції також на атомах вуглецю фуранового кільця можна припустити, що адсорбція буде відбуватись сумісно за рахунок як атомів кисню, так і атомів вуглецю ароматичного кільця.

Взаємодія ваніліну та бузкового альдегіду з поверхнею металу, ймовірно, буде відбуватись за атомами кисню гідроксильної та алкоксильної груп, оскільки вони мають найбільш негативний заряд та саме на них спостерігається скупчення електронної густини. Також можлива часткова взаємодія за рахунок атомів вуглецю ароматичного кільця. Вагомий вклад у взаємодію молекули ваніліну з поверхнею металу буде, вірогідно, відігравати сусіднє розташування метокси- та фенольної груп.

Взаємодія гераніолу з поверхнею металу, ймовірно, буде відбуватись по атомах вуглецю подвійного зв'язку C=C, а також частково по атому кисню. Хвильова функція розподілена не на реакційно-активному центрі, що буде дещо знижувати адсорбційну здатність усієї молекули. Найбільш електронегативні заряди молекули олеїнової кислоти також знаходяться на атомах кисню, хвильова функція ВЗМО розподілена на подвійному вуглецевому зв'язку C=C через високу рухливість електронної хмари кратних зв'язків. Ймовірно, адсорбція молекул кислот на поверхні заліза буде проходити саме через ці атоми.

Подібна ситуація спостерігається і для лімонену. Хвильова функція ВЗМО розподілена на подвійному вуглецевому зв'язку C=C, отже адсорбція буде проходити саме атоми вуглецю.

Таким чином, встановлено, що для всіх досліджуваних сполук найбільш вірогідною є адсорбція молекул за рахунок утворення донорно-акцепторного зв'язку між атомами, що мають неподілені пари електронів та d-металом, а також  $\pi$ -електронної взаємодії з поверхнею за рахунок подвійного зв'язку ароматичних чи гетероциклічних кілець сполук.

Відповідно до адсорбційної теорії Н. Хаккермана [8] захисні властивості інгібітора також визначаються електронною густиною на основному реакційному центрі молекули. Адсорбційна, а отже і інгібуюча здатність органічних сполук, може бути оцінена величиною потенціалу іонізації (ПІ), що якраз і є мірою електронної густини: чим він менший, тим легше протікає процес адсорбції. Тому одним із параметрів адсорбційної активності молекули також вважається потенціал іонізації молекули. З аналізу отриманих даних (табл. 1) випливає, що потенціал іонізації зменшується у ряді фурфурол > олеїнова кислота > лімонен > ментол, бузковий альдегід > ванілін > тимол.

При взаємодії молекули з поверхнею металу також необхідно враховувати електронні характеристики не лише інгібітора, але і металу. Так авторами [9] встановлено, що для певних металів і оксидів залежність вільної енергії адсорбції від потенціалу іонізації адсорбату має максимум. Значення потенціалу іонізації, що відповідає максимуму, має назву «резонансного потенціалу» ( $I_p$ ) металів, а причиною появи таких максимумів є вибіркова адсорбція молекул на поверхні електродів. Величини резонансних потенціалів металів і оксидів дозволяють прогнозувати адсорбційну активність, а, як наслідок, і інгібуючу ефективність сполуки. Так, чим ближче значення потенціалу іонізації органічної сполуки до  $I_p$  адсорбату, тим вища адсорбційна здатність [10]. Авторами [9] встановлено, що на поверхні сталі та заліза знаходиться три види ділянок з різними адсорбційними властивостями. Здатністю захищати метал від корозії володіють сполуки, що адсорбуються на ділянках з  $I_p = 9,4 \dots 9,6$  eВ та 7,9 eВ. Резонансний потенціал 7,9 eВ відповідає, на думку авторів, адсорбції на чистій поверхні металу, а  $I_p = 9,4 \dots 9,6$  відносяться до появи екстремумів, які пов'язані з максимальною адсорбцією молекул на поверхні оксидів. Авторами [9] встановлено, що «резонансні потенціали» заліза та сталі співпадають та дорівнюють близько 7,9 eВ.

Аналіз отриманих даних відповідно до запропонованого підходу свідчить, що в екст-ракті шишок хмелю присутні сполуки, які, ймовірно, володіють більшою схильністю до адсорбції на ділянках електроду з  $I_p = 9,4 \dots 9,6$  eВ. Так, серед переліку досліджуваних сполук до адсорбції на поверхні металу (при  $I_p = 9,5$ ) більш схильні такі сполуки, як лімонен, ментол, гераніол та бузковий альдегід. У разі припущення, що на поверхні металу також присутні ділянки, що відповідають

$I_p = 7,9$ , більшою схильністю до адсорбції будуть володіти такі сполуки, як тимол, ванілін, ментол та бузковий альдегід.

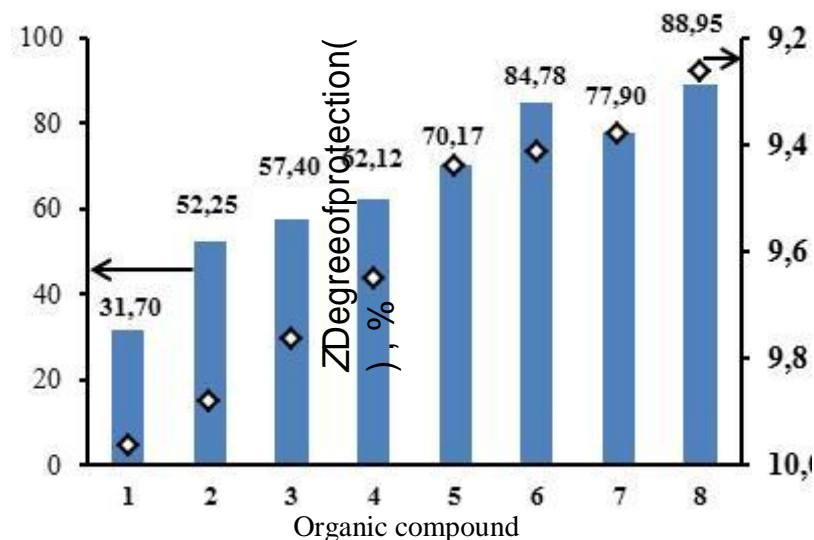
Отже, оцінюючи адсорбційну активність основних складових компонентів екстракту шишок хмелю на основі розрахованих і проаналізованих різних індексів реакційної здатності, можна очікувати, що найбільший вклад в інгібуючу ефективність будуть вносити представники декількох класів сполук, а саме серед альдегідів ванілін та бузковий альдегід, серед монотерпенових фенолів тимол та гераніол; серед терпеноїдів – ментол і лімонен.

**Таблиця 1. Квантово-хімічно розраховані характеристики (Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{HOMO}$ ) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{LUMO}$ ), потенціал іонізації) молекул речовин, що входять до ізопропанольного екстракту шишок хмелю**

**Table 1. Quantum chemical parameters (Molecular orbital energy levels of HOMO, LUMO, Ionization potential) calculated by DFT singlet state, PM3 parameterization the extract of hop cones**

Молекула	$E_{HOMO}$ , eV	$E_{LUMO}$ , eV	Потенціал іонізації, eV	Різниця між «резонансним» ПІ заліза або оксиду заліза (за Нечаєвим) та молекули	
				заліза	оксид заліза
Тимол	-9,26	0,20	9,26	1,36	0,34
Ванілін	-9,39	-0,65	9,39	1,49	0,21
Ментол	-9,44	2,97	9,44	1,54	0,16
Бузковий альдегід	-9,44	-0,686	9,44	1,54	0,15
Лімонен	-9,65	0,84	9,65	1,75	0,05
Гераніол	-9,76	0,73	9,76	1,86	0,16
Олеїнова кислота	-9,88	0,907	9,88	1,98	0,28
Фурфурол	-9,96	-0,21	9,96	2,06	0,36

Для підтвердження достовірності отриманих результатів щодо квантово-хімічної інтерпретації інгібуючої здатності органічних сполук експериментально досліджено вплив окремих складових основних компонентів на протикорозійний захист сталі як легких інгібіторів корозії.



**Рис. 2.** Результати прискорених корозійних випробувань гравіметричним методом (періодична конденсація вологи, 40°C, 21 доба) Ст 3, обробленої в паровій фазі органічних сполук:

1 – фурфурол, 2 – олеїнова кислота, 3 – гераніол, 4 – лімонен, 5 – бузковий альдегід, 6 – ментол, 7 – ванілін, 8 – тимол.

**Fig. 2.** Results of accelerated corrosion tests (periodic condensation of moisture, 40°C, 20 days) with the presence of volatile corrosion inhibitors: 1 – furfural, 2 – oleic acid, 3 – geraniol, 4 – limonene, 5 – lilac aldehyde, 6 – menthol, 7 – vanillin, 8 – thymol.

Співставлення отриманих експериментальних даних з результатами квантово-хімічних розрахунків дозволяють зробити висновок, що основний вклад у протикорозійну дію екстракту шишок хмелю вносять ванілін, ментол, тимол та бузковий альдегід. В результаті проведеної кореляції встановлено, що зі збільшенням значення потенціалу іонізації досліджуваних сполук протикорозійна ефективність зростає. Взаємозв'язок між потенціалом іонізації органічних сполук і їх адсорбційними і протикорозійними властивостями може спростити вибір інгібіторів, однак потенціал іонізації не є остаточним кінцевим фактором. Так, значення потенціалу іонізації ментолу і бузкового альдегіду однакові ( $I = 9,44$ ), але рівень інгібувальних властивостей трохи різняться, отже, необхідно звертати увагу і на молекулярну будову органічних сполук.

Таким чином, результати досліджень показали, що адсорбційна здатність органічних сполук на сталі визначається електронною будовою адсорбату та адсорбенту, що дозволяє цілеспрямовано здійснювати вибір сполук для створення легких інгібіторів атмосферної корозії сталі.

## ВИСНОВКИ

1. За допомогою квантово-хімічних розрахунків проведена прогнозна оцінка адсорбційної активності та встановлено вірогідні адсорбційні центри основних складових екстракту шишок хмелю.

2. За допомогою різних індексів реакційної здатності, отриманих шляхом квантово-хімічних розрахунків електронних і енергетичних характеристик системи, проведена оцінка адсорбційної активності основних компонентів рослинного екстракту. Встановлено, що найбільший вклад в інгібуючу ефективність будуть вносити представники декількох класів сполук, а саме альдегідів (ванілін та бузковий альдегід), монотерпенових фенолів (тимол), а також ментол.

3. Прискореними випробуваннями протикорозійної ефективності окремих складових компонентів рослинного екстракту підтверджено прогнозну оцінку інгібуючої спроможності основних сполук рослинного екстракту. Встановлено, що зі збільшенням значення енергії ВЗМО досліджуваних сполук їх протикорозійна ефективність зростає.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Андреев Н.Н. Физико – химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов // *Успехи химии*. – 2005. – **24**, № 8. – С. 755–767.
2. Чигиринец О.Е. Протикорозійні властивості екстракту шроту ріпаку як легкого інгібітору атмосферної корозії сталі / О.Е.Чигиринец, В.І. Воробйова // *Фізико хімічна механіка матеріалів*. – 2013. – № 3. – С. 39–45.
3. Воробйова В.І. Дослідження протикорозійних властивостей легких інгібіторів атмосферної корозії на основі продуктів рослинної сировини / В.І. Воробйова, Е.О Чигиринец // *Наукові вісті «КП»*. – 2013. – № 1. – С. 123–128.
4. <http://www.hyper.com/>
5. Апостолова Е.С. Квантово-химическое описание реакций. Учебно-методическое пособие / Е.С. Апостолова, А.И. Михайлюк, В.Г. Цирельсон. – М.: Москва. – 1999. – 57 с.
6. Gökhan Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies / Gece Gökhan // *Corrosion Science*. – 2008. – **50**. – P. 2981–2992.
7. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. – 184 с.
8. Hackerman N. The action of polar organic inhibitors in the acid dissolution of metals // N. Hackerman, A.C. Makrides. // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – **46**. – P. 523.
9. Куприн В.П. О хемосорбции органических соединений на железе и стали / В.П. Куприн, Е.А. Нечаев // *Защита металлов*. – 1986. – **22**, № 4. – С. 599–602.
10. Алцыбева А.И. Летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Ч.2. Корреляционный анализ эффективности ингибиторов коррозии стали / А.И. Алцыбева, В.В. Бурлов, Н.С. Федорова и др. // *Коррозия: материалы, защита*. – 2009. – № 10. – С. 25–29.