

УДК 620.197

О.Е. Чигиринець, Г.Ю. Гальченко, В.І. Воробйова, Т.М. Пилипенко, С.Ю. Ліпатов

## ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ШИШОК ХМЕЛЮ

This study aims at evaluating the inhibition efficiency of two different hop cones and analyzing their adsorption properties on the surface of steel components that actually comprise hop cones. By employing weight loss and potentiodynamic polarization methods, we compare volatile fractions of "Aromatic" and "Bitter" hop cones. We analyze the adsorption ability on the surface of steel components that comprise hop cones using quantum-chemical calculations. We show that the inhibition efficiency of both varieties under study do not significantly differ, though with quite a large difference by genotype, and provide effective corrosion protection of carbon steel at the periodic condensation. The experimental results demonstrate that the investigated izopropanol hop extract, which can effectively retard the anodic dissolution of steel.

### Вступ

Одним із найбільш технологічних і ефективних методів протикорозійного захисту металевих виробів є використання летких інгібіторів корозії (ЛІК). Формування захисної плівки ЛІК відбувається перенесенням активного компонента з носія (плівки, папери) або з простору, насиченого його парами, до поверхні металевого виробу. При цьому пари ЛІК проникають у щілини і проміжки, недоступні контактним інгібіторам, і забезпечують гальмування корозійних процесів під шарами продуктів корозії [1, 2]. Важливо зазначити, що леткі інгібітори є саморегульованими системами, тобто при підвищенні агресивності середовища (особливо температури) швидкість випару ЛІК збільшується, що забезпечує подальший ефективний захист металевого виробу. Леткі інгібітори вигідно відрізняються від інших засобів протикорозійного захисту металів під час транспортування, зберігання та міжопераційного захисту, оскільки не потребують спеціальної підготовки поверхні перед нанесенням покриття. А в умовах атмосферної корозії консервація зазвичай зводиться до внесення джерела ЛІК в упаковку з металовиробом, розконсервація — до видалення пакувального матеріалу. Їх застосування виправдане майже завжди, коли є можливість хоч би часткової герметизації простору, що захищається.

З урахуванням підвищених екологічних і економічних вимог до летких інгібіторів авторами встановлено, що перспективною сировиною для їх створення можуть бути сполуки рослинного походження [3]. Останніми роками в практиці протикорозійного захисту нерідко використовується рослинна сировина (листя, колічки, коріння, квіти, кора, лушпиння, соло-

ма, відходи лісового та харчового комплексу) для створення нових протикорозійних препаратів [4, 5].

Авторами було встановлено [6], що перспективною рослинною сировиною для створення летких інгібіторів є шишки хмелю та шрот рапсу. Оскільки мова йде про створення протикорозійних композицій промислового значення, то вибір сировини здійснювали з урахуванням інфраструктури вітчизняної промисловості. Саме тому для досліджень була відібрана така технічна культура, як шишки хмелю, оскільки за його виробництвом Україна займає п'яте місце у світі. Після збирання урожаю в господарствах накопичуються відходи ручної і машинної зборки хмелю, які зараз не використовуються (листя, стебла) і є цінним джерелом поліфенолів.

Протикорозійні властивості хмелю забезпечуються його багатим хімічним складом. Шишки хмелю містять 0,2–1,8 % ефірних олій, 2–5 % поліфенольних сполук, 5–26 % гірких речовин, а також мінеральні речовини, вітаміни, пектин та ліпіди. Дубильні речовини, які входять до складу хмелю, здатні зв'язувати комплексні білкові речовини.

На сьогодні в Україні вирощується 14 селекційних сортів хмелю ароматичного і гіркокого типів, що відрізняються за своїм хімічним складом, головним чином кількістю і складом гірких речовин. Так, їх кількість залежно від генотипу хмелю варіюється у великому інтервалі. Гіркі речовини в шишках хмелю є сумішшю кислих і смоляних речовин, які ще мають назву "загальні смоли". Залежно від сорту хмелю в них може міститись від 5 до 52 % загальних смол.

Відомо, що інгібуючі властивості захисної плівки ЛІК і швидкість процесу її формування

істотно залежать від хімічної природи рослинної складової леткого інгібітору [7]. Тому розробка нових високоефективних ЛІК на основі рослинних органічних сполук вимагає цілеспрямованого вибору сировини з певним компонентним складом.

### Постановка задачі

Метою роботи є порівняльна оцінка інгібуючої ефективності двох принципово різних сортів шишок хмелю та аналіз адсорбційної здатності на поверхні заліза компонентів, що входять до складу шишок хмелю, методом квантово-хімічних розрахунків.

### Методика досліджень і обґрунтування вибору об'єктів досліджень

Було досліджено протикорозійну ефективність екстрактів шишок хмелю ароматичного і гіркого типів – сорти "Ароматичний" і "Гіркий" відповідно.

Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використовувався ізопропіловий спирт. Екстракти готували настоюванням попередньо подрібненої рослинної сировини в ізопропіловому спирті протягом доби у співвідношенні 1:10.

Порівняльні дослідження швидкості корозії сталі, захищеної леткими фракціями ароматичного та гіркого сортів хмелю, були проведені методом прискорених випробувань за умови конденсації вологи. Для цього зразки Ст3 розміщували в герметичній посудині з дистильованою водою і ємністю з летким інгібітором у термокамері, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (1 цикл випробувань становив: 8 год при температурі 40 °С і 16 год – при 25 °С). Загальна тривалість випробувань становила 20 діб.

Перед випробуваннями зразки Ст3 (розміром 50×20×1 мм) зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали, витримували в атмосфері пари інгібіторів упродовж 3-х діб. Оцінку ефективності протикорозійного захисту здійснювали візуально, а також визначали від'ємний масовий показник швидкості корозії  $K_m^-$  та розраховували ступінь захисту  $Z$  [8]. Зміна маси зразків оцінена гравіметричним способом. Продукти корозії знімали травленням в інгібованому 10 %-ному розчині HCl протягом 1 хв.

Про динаміку процесу адсорбції захисної плівки летких речовин на поверхні протягом 5-ти діб робили висновок за зміною електрохімічної поведінки металу, витриманого в парі летких сполук рослинної сировини. Як модельний електроліт атмосферної корозії використали 1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Поляризаційні електрохімічні дослідження проводили на установці, що включає потенціостат ПИ-50-1, програматор П-8 і мішалку ММ-5. Як робочий електрод використовували зразок сталі марки Ст3 площею 0,385 см<sup>2</sup>, запресований у тефлон. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний, а як допоміжний – платиновий. Значення потенціалів перераховували за нормальною водневою шкалою. Перед зняттям поляризаційних кривих електрод обробляли наждачним папером різної зернистості, знежирювали ацетоном і витримували різну кількість часу в герметично закритій ємності об'ємом 250 мл над бюксом з 2 мл ізопропанольного екстракту шишок хмелю. Коефіцієнт гальмування  $\gamma$  розраховувався як

$$\gamma = \frac{i_0}{i_i},$$

де  $i_0$  – максимальна густина струму анодного розчинення сталі у фоновому розчині;  $i_i$  – максимальна густина струму анодного розчинення сталі, витриманої в парі леткого інгібітору.

Для квантово-хімічних розрахунків використовували метод молекулярної механіки ММ+ і напівемпіричний метод МР3 при повній оптимізації геометрії молекул. За розрахованими електронними зарядами на атомах молекул визначалася їх здатність до хімічної взаємодії, а за хвильовою функцією вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) встановлювалися найбільш вірогідні адсорбційні центри.

За формулою (1), запропонованою в [9], розраховано силу взаємодії молекул з поверхнею  $\alpha$ -Fe як основного компонента широко розповсюджених у промисловості вуглецевих сталей:

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{G_A - G_B} \quad (1)$$

де  $\chi$  – абсолютна електронегативність;  $G$  – абсолютна жорсткість; А – характеристика молекули досліджуваної речовини; В – характеристика елементарної ґратки поверхні заліза.

Абсолютна електронегативність розраховувалася за формулою

$$\chi = -[\varepsilon_{\text{ВЗМО}} + \varepsilon_{\text{НВМО}}] \cdot \frac{1}{2}, \quad (2)$$

де  $\varepsilon_{\text{ВЗМО}}$  – енергія верхньої зайнятої молекулярної орбіталі;  $\varepsilon_{\text{НВМО}}$  – енергія нижньої вільної молекулярної орбіталі.

Абсолютна жорсткість визначалася за формулою

$$G = -[\varepsilon_{\text{ВЗМО}} - \varepsilon_{\text{НВМО}}]. \quad (3)$$

Також було розраховано абсолютну м'якість молекул  $\delta$  за формулою:

$$\delta = \frac{1}{G}. \quad (4)$$

Згідно з [10] за абсолютну електронегативність поверхні заліза теоретично можна покласти  $\gamma_{\text{Fe}} \approx 7$  eV, а абсолютну жорсткість –  $G_{\text{Fe}} = 0$  eV.

#### Дослідження протикорозійної ефективності рослинної сировини

Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань (табл. 1) показує, що досліджувані леткі фракції екстрактів обох сортів шишок хмелю забезпечують захист від корозії в умовах періодичної конденсації вологи. Поява перших слідів корозії на поверхні металу без обробки спостерігається на 5-ту добу, а після обробки леткими фракціями хмелю обох сортів – після досягнення 10 діб. Слід зазначити,

що ефективність захисної дії летких речовин досліджених сортів шишок хмелю приблизно однакова і становить: при використанні екстракту хмелю “Ароматичного” – 66,76 %, екстракту хмелю “Гіркого” – 64,96 %.

**Таблиця 1.** Рівень корозійного ураження Ст3 (періодична конденсація вологи, 40 °С) за наявності летких фракцій шишок хмелю

| Сорт шишок хмелю | Тривалість досліджень, діб |    |    |    |    | $K_m^-$ ,<br>г/(м <sup>2</sup> год) | Z, %  |
|------------------|----------------------------|----|----|----|----|-------------------------------------|-------|
|                  | 3                          | 5  | 10 | 15 | 20 |                                     |       |
| “Ароматичний”    | –                          | –  | +– | +  | +  | 2,21                                | 66,76 |
| “Гіркий”         | –                          | –  | +– | +  | +  | 2,33                                | 64,96 |
| Без обробки      | –                          | +– | +  | ++ | ++ | 6,65                                | –     |

*Примітка.* “–” – відсутність слідів корозії; “+–” – поява перших слідів корозії; “+” – помірна кількість слідів корозії; “++” – значна кількість корозійних уражень.

Отримані результати поляризаційних електрохімічних досліджень у модельному розчині 1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> свідчать, що обидва досліджувані екстрактивні розчини шишок хмелю впливають на кінетику анодної реакції (рис. 1). Обробка металів леткими фракціями екстрактів шишок хмелю незалежно від сорту сприяє зсуву безструмового потенціалу в бік позитивних значень, до полегшення переходу металу в пасивний стан, і, відповідно, збільшує ширину пасивної ділянки анодної кривої (див. рис. 1).

Однак слід зазначити, що зразки, оброблені в парі екстрактів хмелю “Ароматичного”, мають трохи вищі захисні властивості, ніж при обробці екстрактом хмелю сорту “Гіркий” (див.

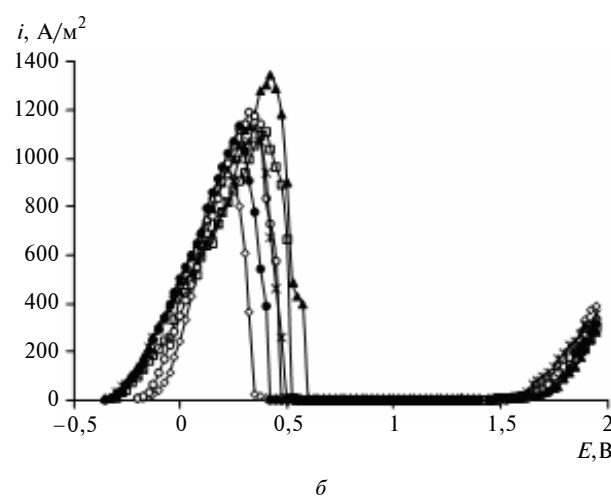
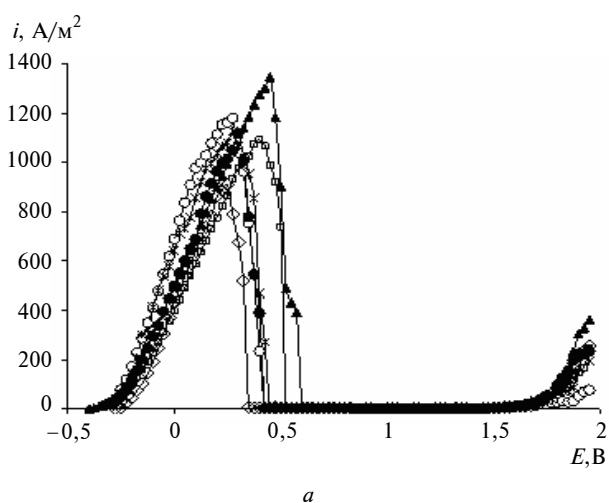


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві в 1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ст 3 з плівкою, отриманою впродовж різного часу витримки в парі летких фракцій шишок хмелю сортів “Ароматичний” (а) і “Гіркий” (б): —▲— без інгібітора; —□— 1 доба; —◇— 2 доби; —○— 3 доби; —●— 4 доби; —\*— 5 діб

табл. 1). Зсув безструмового потенціалу для зазначених вище екстрактів (після 1-ї доби витримки у парі летких фракцій шишок хмелю) становить  $-0,320$ ,  $-0,330$  В, при цьому значення коефіцієнтів гальмування становили 1,23 і 1,21 відповідно. При збільшенні часу обробки металу леткими сполуками екстрактів шишок хмелю до 2-х діб спостерігається максимальне збільшення інгібуючої ефективності при застосуванні шишок хмелю як "Ароматичного" сорту, так і "Гіркого". При цьому коефіцієнти гальмування становили 1,47 і 1,44 відповідно. З подальшим збільшенням строку витримки сталі в парі летких речовин обох сортів хмелю до 5-ти діб спостерігається поступове зниження протикорозійної ефективності (або збільшення густини анодного струму розчинення), що, ймовірно, пов'язано з частковою десорбцією летких сполук екстракту з поверхні металу, які, вірогідно, утворюють з поверхнею металу адсорбційні зв'язки фізичної природи (рис. 2). Слід зазначити, що екстремальні ходи залежності максимальної густини анодного струму розчинення від часу витримки в парі летких фракцій ізопропанольного екстракту обох сортів хмелю подібні.

Параметри поляризаційних кривих подані в табл. 2.

Отримані результати прискорених корозійних випробувань і поляризаційних досліджень свідчать, що леткі фракції екстрактів шишок хмелю забезпечують захист від корозії в умовах періодичної конденсації вологи, а також впливають на електрохімічну поведінку металу при попередній його обробці в парі ек-

трактів. У той же час ефективність і механізм захисної дії плівок, що утворюються після витримки в парі летких фракцій шишок хмелю обох досліджених сортів, істотно не різняться. Тобто можна вважати, що незалежно від вибраного сорту хмелю (ароматичного або гіркого типу) протикорозійна ефективність леткого інгібітору буде практично на одному рівні. Отже, з досить високою вірогідністю можна стверджувати, що протикорозійні властивості обох сортів хмелю ("Ароматичного" і "Гіркого") базуються на інгібуючій дії одних і тих же класів органічних сполук.

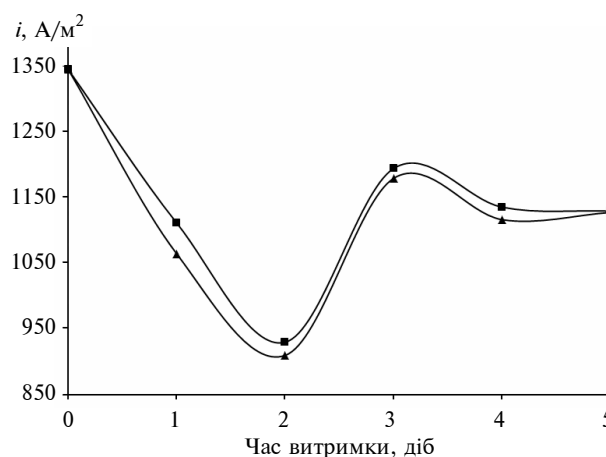


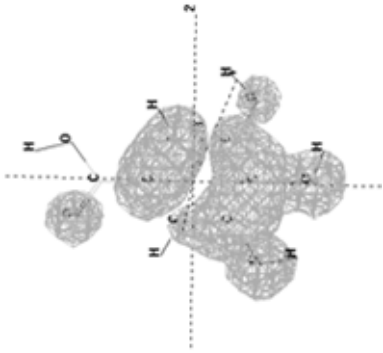
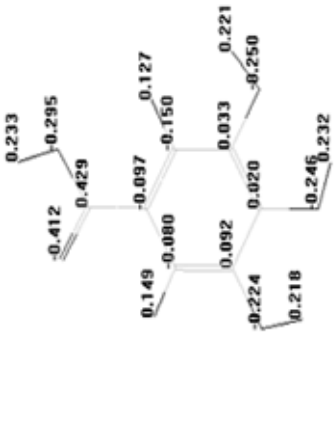
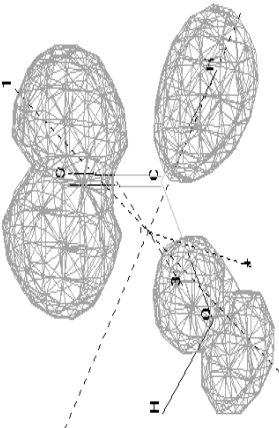
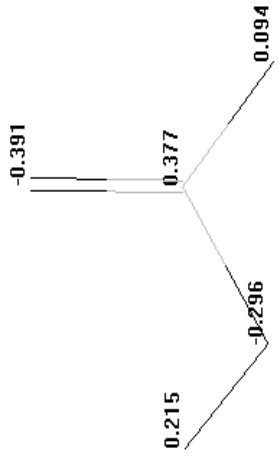
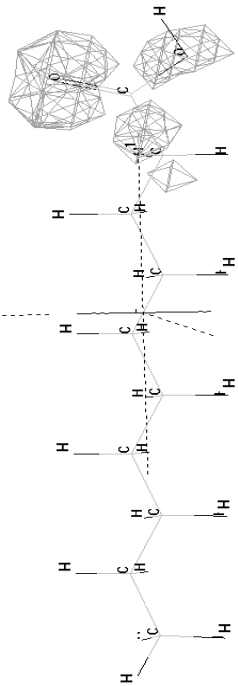
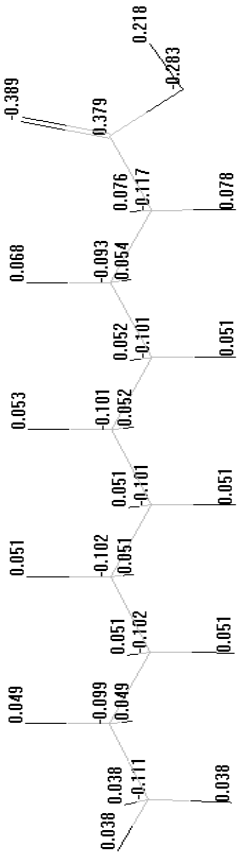
Рис. 2. Максимальна густина анодного струму Ст3 після витримки в парі летких фракцій ізопропанольних екстрактів шишок хмелю сортів "Ароматичного" та "Гіркого"

Для визначення класів органічних сполук хмелю, які мають найбільшу спорідненість до металевої поверхні, методом квантово-хімічних

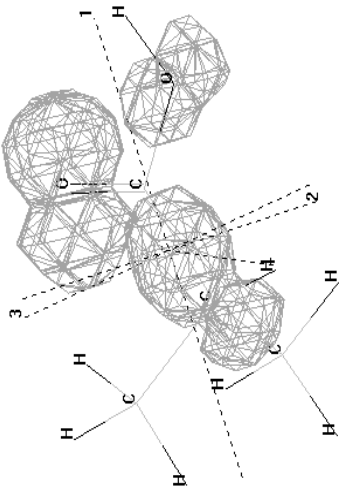
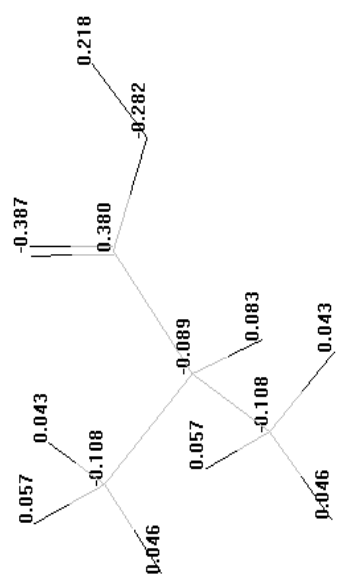
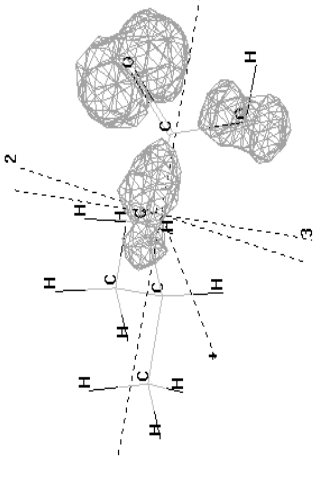
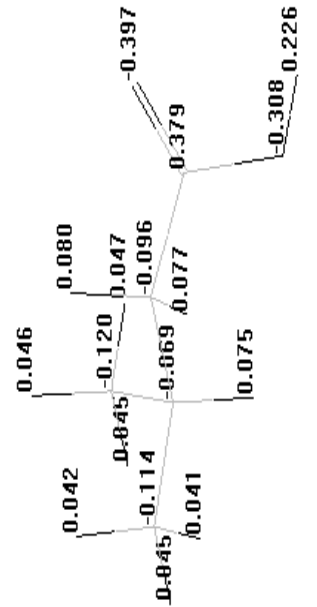
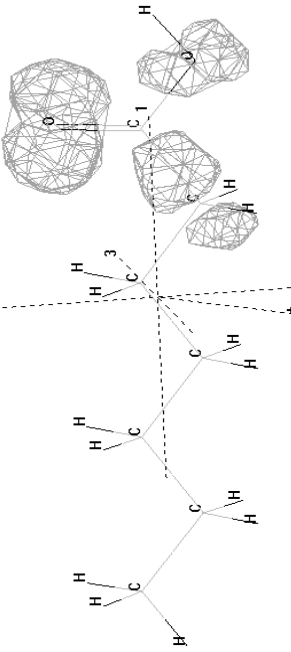
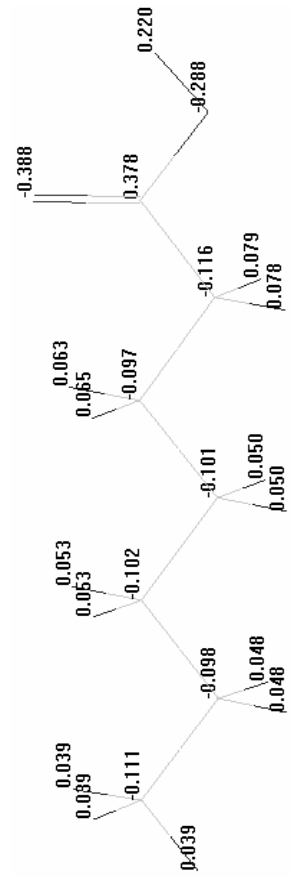
Таблиця 2. Параметри анодних поляризаційних кривих Ст3 в 1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Час витримки, діб | Сорт хмелю     | Потенціал корозії $E_{ст}$ , В | Зсув потенціалу, $\Delta E$ , В | Потенціал початку пасивації $E_{поч п}$ , В | Потенціал повної пасивації, $E_{пп}$ , В | Максимальна густина струму розчинення $i$ , А/м <sup>2</sup> | $\gamma$ |
|-------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---|--|--|----------|
| 1                 | "Ароматичний"  | -0,320                         | 0,125                           | 0,425                                       | 0,525                                    | 1064   | 1,23     |
|                   | "Гіркий"       | -0,330                         | 0,115                           | 0,425                                       | 0,525                                    | 1111   | 1,21     |
| 2                 | "Ароматичний"  | -0,280                         | 0,165                           | 0,275                                       | 0,350                                    | 909  | 1,47     |
|                   | "Гіркий"       | -0,264                         | 0,180                           | 0,250                                       | 0,400                                    | 929  | 1,44     |
| 3                 | "Ароматичний"  | -0,300                         | 0,145                           | 0,300                                       | 0,342                                    | 1179   | 1,14     |
|                   | "Гіркий"       | -0,295                         | 0,150                           | 0,350                                       | 0,475                                    | 1194   | 1,12     |
| 4                 | "Ароматичний"  | -0,330                         | 0,115                           | 0,325                                       | 0,425                                    | 1116   | 1,20     |
|                   | "Гіркий"       | -0,310                         | 0,135                           | 0,300                                       | 0,425                                    | 1135   | 1,18     |
| 5                 | "Ароматичний"  | -0,335                         | 0,110                           | 0,325                                       | 0,450                                    | 1127   | 1,19     |
|                   | "Гіркий"       | -0,330                         | 0,115                           | 0,350                                       | 0,500                                    | 1129   | 1,19     |
| —                 | Без інгібітору | -0,445                         | —                               | 0,475                                       | 0,600                                    | 1345   | —        |

Таблиця 3. Хвильова функція верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) й електронні заряди на атомах молекул фенолкарбонової та карбонових кислот

| Молекула               |                   | Хвильова функція ВЗМО   | Електронні заряди на атомах молекули, eV   |
|------------------------|-------------------|---|--|
| Фенолкарбонова кислота | Глова кислота     |    |     |
| Карбонові кислоти      | Мурашина кислота  |   |    |
|                        | Капрінова кислота |  |  |

Кінець табл. 3.

| Молекула               | Хвильова функція ВЗМО   | Електронні заряди на атомах молекули, eV   |
|------------------------|---|--|
| Ізомасляна кислота     |    |    |
| Ізовалер'янова кислота |   |   |
| Енантова кислота       |  |  |

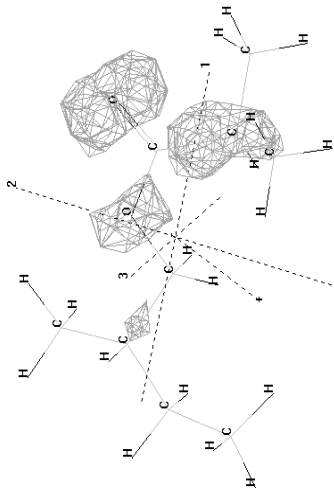
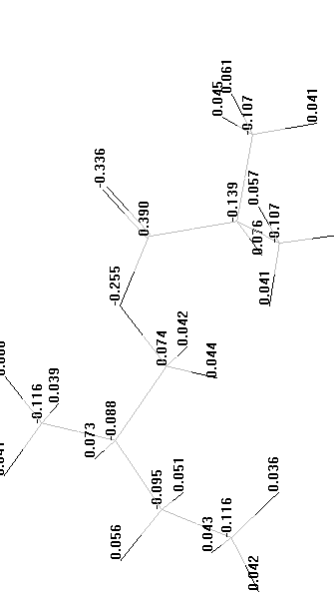
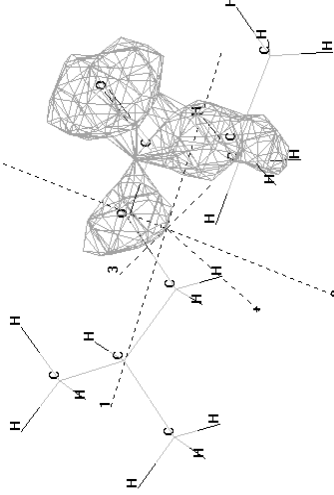
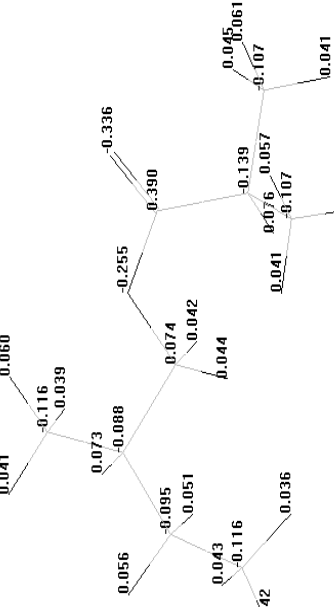
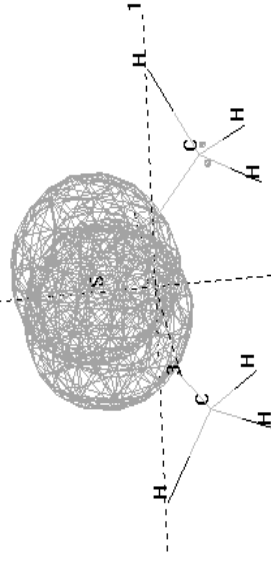
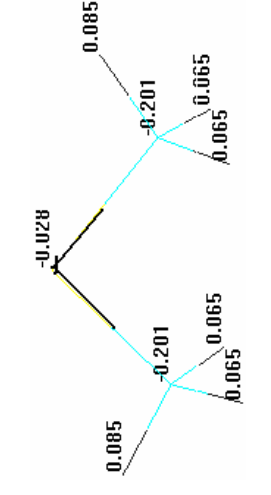
Карбонові кислоти

Таблиця 4. Хвильова функція ВЗМО й електронні заряди на атомах молекул кетонів, ефірів та сульфурвмісної сполук

| Молекула              | Хвильова функція ВЗМО | Електронні заряди на атомах молекули, eV |
|-----------------------|-----------------------|--|
| 2-удеканон            |                       |  |
| Метил-ундецил-кетон   |                       |  |
| Метил-ізопропіл-кетон |                       |  |

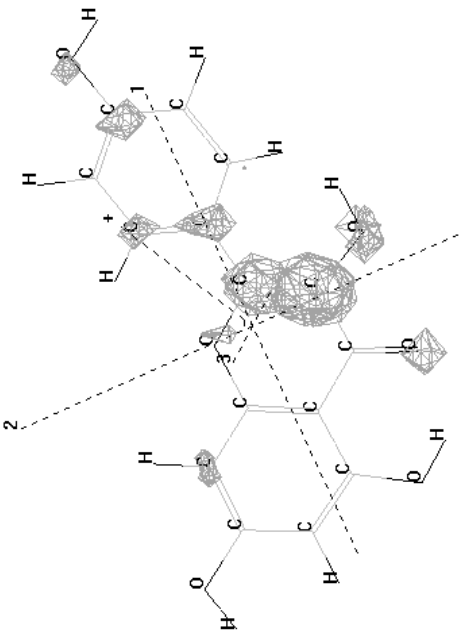
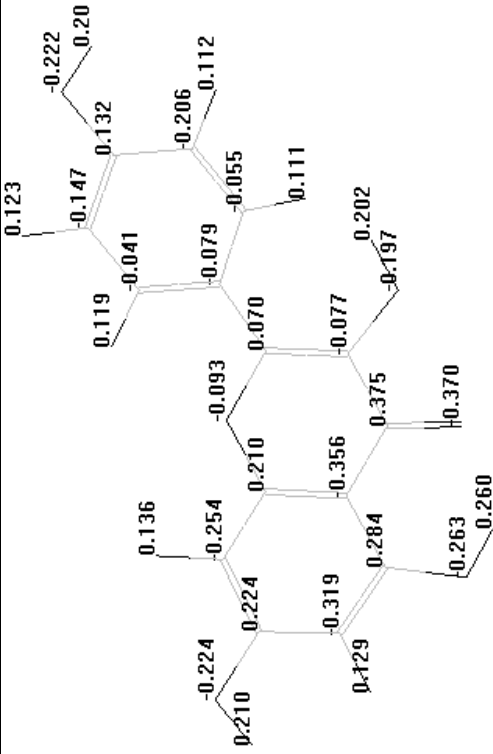
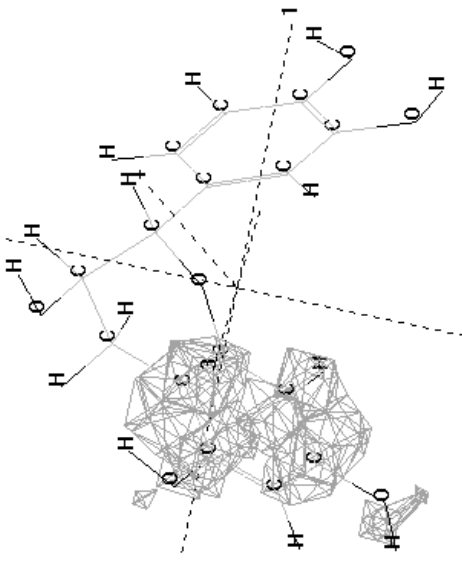
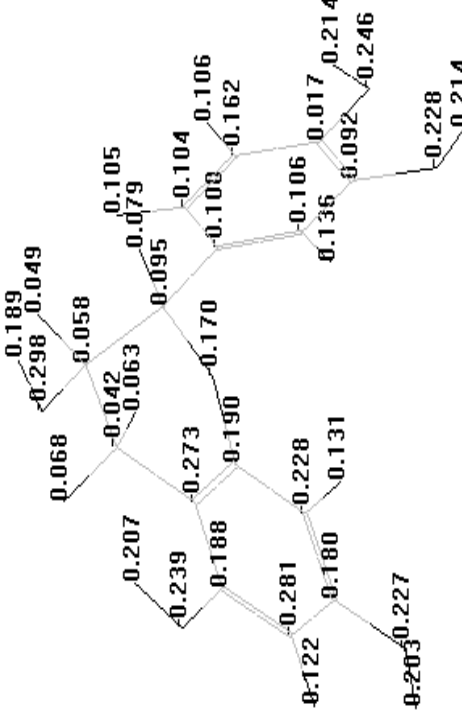
Кетони

Кінець табл. 4.

| Молекула                                   | Хвильова функція ВЗМО   | Електронні заряди на атомах молекули, eV   |
|--|---|--|
| 2-метил-бутил-ізобутират                   |    |    |
| Складні ефіри<br>2-метил-пропіл-ізобутират |   |   |
| Диметил-сульфід<br>сульфур                 |  |  |

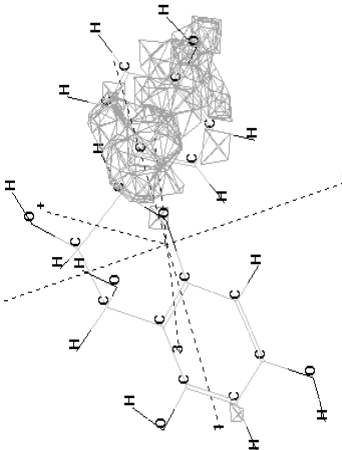
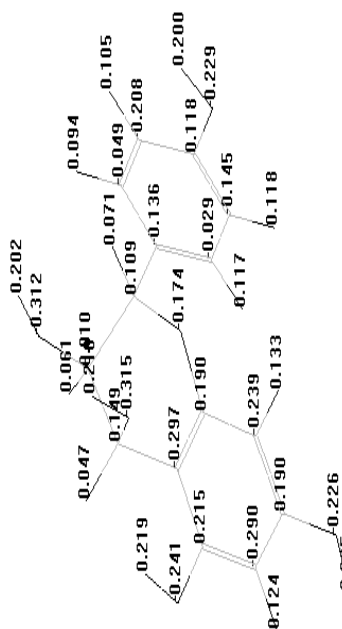
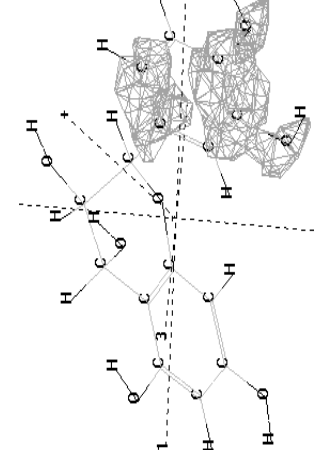
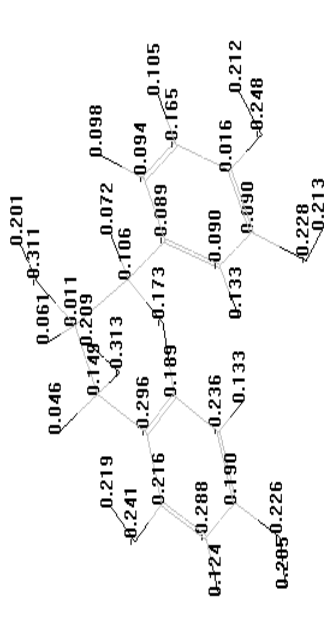
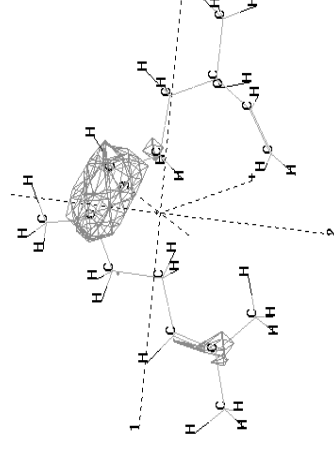
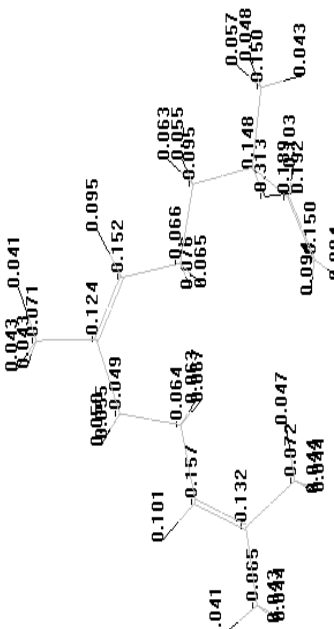


Таблиця 5. Хвильова функція ВЗМО й електронні заряди на атомах молекул флавоноїдів і терпеноїдів хмелю

| Молекула  | Хвильова функція ВЗМО  | Електронні заряди на атомах молекули, eV  |
|-----------|--|---|
| Кемпферол |   |   |
| Катехін   |  |  |

Флавоноїди

Кінець табл. 5.

| Молекула                        | Хвильова функція ВЗМО   | Електронні заряди на атомах молекули, eV   |
|---------------------------------|---|--|
| Флавоноїди<br>Лейкопеларгонїдин |    |    |
| Лейкоціанїдин                   |   |   |
| Терпеноїди<br>Фарнезол          |  |  |

розрахунків (КХР) оцінені адсорбційна здатність і сила взаємодії з поверхнею заліза органічних сполук – представників основних класів, наявних у цій рослинній сировині [14]. Для них проведено просторову оптимізацію, розраховано хвильову функцію та електронні заряди на атомах молекул.

Досліджено молекулярні структури карбонових і фенолкарбонової кислот (табл. 3), кетонів та ефірів (табл. 4), флавоноїдів і терпеноїдів (табл. 5). Також вивчено параметри молекули диметилсульфіду (див. табл. 4), який утворюється в шишках хмелю за рахунок сульфатації (проводиться для покращення властивостей) хмелевої сировини [11].

Розрахунки показують, що в усіх вибраних кислотах активним центром для хімічної взаємодії є група  $\text{COOH}^-$ . Найбільші електронегативні заряди містяться на атомах кисню. Хвильова функція ВЗМО розміщена переважно також на групі  $\text{COOH}^-$ , а в галовій і мурашиній кислотах хвильова функція займає повністю всю молекулу. Незважаючи на те, що на одному з атомів кисню галової кислоти хвильова функція не розміщена, ця кислота порівняно з іншими дослідженими є найбільш реакційноздатною.

У кетонів хмелю (метилізопропілкетон, метилнонілкетон і метилундецилкетон) реакційними центрами є атоми кисню, що мають найбільший негативний заряд ( $-0,312$  еВ). На цих атомах та на найближчих атомах карбону

розміщена і хвильова функція ВЗМО. Ймовірно, адсорбція молекул кетону на поверхні заліза проходить саме через атоми кисню.

Ефіри хмелю (2-метилбутилізобутират і 2-метилпропілізобутират) в молекулі містять по два атоми кисню, які також, як у кетону і кислот, є реакційними центрами з найбільшими негативними зарядами ( $-0,255$  і  $-0,336$ ). Хвильова функція молекул переважно розміщена на цих атомах кисню.

Диметилсульфід сульфору, що входить до складу хмелю, має один реакційний центр – атом сульфору, оскільки тільки на ньому розміщена хвильова функція (ВЗМО).

У кемпферола, катехіну і фарнезолу хвильова функція розміщена не на реакційноактивних центрах. Величина хвильової функції (за займаною площею) мала. Тому ці чинники дещо знижують адсорбційну здатність усієї молекули. Вірогідно, ці речовини будуть досить слабо адсорбуватися на поверхні заліза.

Молекули лейкопеларгонідину і лейкоціанідину мають по кілька реакційних центрів у вигляді атомів кисню із зарядами:  $-0,312$ ;  $-0,315$  і  $-0,311$ ;  $-0,313$  еВ відповідно, але на них не розміщена хвильова функція ВЗМО. Вона міститься на менш активних атомах кисню ( $-0,229$ ;  $-0,174$  і  $-0,228$ ;  $-0,248$  еВ). У зв'язку з цим в молекул лейкопеларгонідину і лейкоціанідину можна прогнозувати більш низьку адсорбційну здатність.

Таблиця 6. Квантово-хімічні характеристики молекул речовин, що входять до складу шишок хмелю

| Молекула                      | $E_{\text{ВЗМО}}$ , еВ | $E_{\text{НВМО}}$ , еВ | $\chi$ , еВ | $G$ , еВ | $\delta$ , еВ | $\Delta N_{\text{Fe}}$ |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|-------------|----------|---------------|------------------------|
| Галова кислота                | -9,605                 | -0,634                 | 5,119       | 8,970    | 0,111         | 0,209                  |
| Енантова кислота              | -11,356                | 1,048                  | 5,154       | 12,405   | 0,080         | 0,148                  |
| Мурашина кислота              | -11,532                | 1,009                  | 5,262       | 12,540   | 0,079         | 0,139                  |
| Ізомасляна кислота            | -11,218                | 1,059                  | 5,079       | 12,276   | 0,081         | 0,156                  |
| Ізовалер'янова кислота        | -11,325                | 0,958                  | 5,183       | 12,283   | 0,081         | 0,148                  |
| Капринова кислота             | -11,341                | 1,014                  | 5,164       | 12,355   | 0,081         | 0,149                  |
| 2-удеканон (метилнонілкетон)  | -10,655                | 0,857                  | 4,899       | 11,513   | 0,086         | 0,182                  |
| Етилізопропілкетон            | -10,570                | 0,846                  | 4,862       | 11,416   | 0,087         | 0,187                  |
| Кемпферол                     | -8,862                 | -1,199                 | 5,031       | 7,602    | 0,131         | 0,257                  |
| Катехін                       | -9,129                 | 0,159                  | 4,485       | 8,195    | 0,122         | 0,271                  |
| Лейкопеларгонідин             | -9,340                 | 0,330                  | 4,505       | 9,670    | 0,103         | 0,258                  |
| Лейкоціанідин                 | -9,101                 | 0,355                  | 4,373       | 9,456    | 0,106         | 0,278                  |
| Ефір (2-метилбутилізобутират) | -10,740                | 1,192                  | 4,774       | 11,933   | 0,084         | 0,186                  |
| Ефір (2-етилпропілізобутират) | -10,759                | 1,185                  | 4,789       | 11,944   | 0,083         | 0,186                  |
| Фарнезол                      | -9,249                 | 0,833                  | 4,208       | 10,081   | 0,099         | 0,277                  |
| Диметилсульфід                | -8,891                 | 0,514                  | 4,189       | 9,404    | 0,106         | 0,299                  |
| Метилундецилкетон             | -10,656                | 0,858                  | 4,899       | 11,514   | 0,087         | 0,182                  |

У табл. 6 наведено результати КХР характеристик молекул речовин, що входять до складу хмелю. Ступінь перенесення заряду, тобто сила взаємодії молекул кислоти ( $\Delta N_{\text{Fe}}$ ) – акцептора (в нашому випадку це поверхня заліза) і основи – донора (досліджувані речовини хмелю), найбільша у диметилсульфіду (0,299). На його молекулі також спостерігається найбільша хвильова функція біля атома сульфуру.

Згідно з розрахунками, найбільш сильну взаємодію ( $\Delta N_{\text{Fe}}$ ) з поверхнею заліза мають фарнезол, лейкоціанідин, катехін, а також кемпферол і лейкопеларгонідин. У той же час аналіз реакційних центрів та розміщення хвильової функції свідчить про те, що сила адсорбційної взаємодії може бути дещо меншою, оскільки ці речовини утворюватимуть м'які комплекси з поверхнею заліза за рахунок наявності в них високої енергії ВЗМО.

Галова кислота, кетони та ефіри хмелю з більш низькими значеннями енергії ВЗМО мають дещо меншу силу взаємодії з поверхнею заліза, але сильніше адсорбуються на ній, утворюючи більш міцні жорсткі комплекси.

## Висновки

Дослідження рівня та механізму захисної дії летких фракцій ізопропанольних екстрактів хмелю "Ароматичного" і "Гіркого" показали, що протикорозійні властивості обох досліджених сортів істотно не різняться. Це свідчить про те, що протикорозійна здатність принципово відмінних за генотипом сортів хмелю забезпечується інгібуючим впливом одних і тих же класів органічних сполук.

Квантово-хімічним розрахунками показано, що ряд хімічних сполук хмелю (фарнезол, лейкоціанідин, катехін, кемпферол і лейкопеларгонідин) мають більш слабку адсорбційну здатність на поверхні за рахунок утворення м'яких комплексів. Галова кислота, кетони та ефіри хмелю, утворюючи більш жорсткі комплекси, здатні сильніше адсорбуватися на поверхні заліза.

На жаль, отримані дані не дають змоги однозначно виділити перелік сполук, які здатні до утворення на поверхні заліза захисної плівки. Тому подальші дослідження потрібно спрямувати на встановлення хімічного складу адсорбційної плівки, яка утворюється в парі летких речовин хмелю.

1. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
2. J.J. Obrzut, "Metal corrosion eats away at everyone's budget", Iron Age, vol. 25, no. 4, pp. 45–48, 1982.
3. Чигиринець О.Е., Воробйова В.І. Дослідження протикорозійної ефективності рослинних екстрактів // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2010. – № 6. – С. 152–156.
4. S. Baraca-Locmane et al., "Can green scale inhibitors replays phosphate scale inhibitors", Petroleum Science and Technology, no. 27, pp. 427–441, 2009.
5. N. Kohler et al., "Green inhibitors for squeeze treatments: A promising alternative", Ibid, no. 27, pp. 427–441, 2009.
6. Повышение эффективности летучих ингибиторов растительного происхождения / Е.Э. Чигиринец, В.И. Воробьева, Г.Ю. Гальченко, С.Ю. Липатов // Вісник Чернігів. держ. технолог. ун-ту. – 2011. – № 4 (53). – С. 130–133.
7. Чигиринець Е.Э., Воробьева В.И., Гальченко Г.Ю. Исследование защитной способности пленок летучих ингибиторов коррозии, разработанных на основе растительного сырья // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 273–276.
8. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 470 с.
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 2. – М.: Металлургия, 1990. – 624 с.
10. S. Martinez, "Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms", Materials Chemistry and Physics, no. 77, pp. 97–102, 2002.
11. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов. – Житомир: Полісся, 2002. – 385 с.