

УДК 620.197.3

В.І. Воробйова, канд. техн. наук

О.Е. Чигиринець, д-р техн. наук
НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

М.І. Скиба, канд. техн. наук
ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ, Україна

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЕКСТРАКТУ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВИНОГРАДУ

В.И. Воробьева, канд. техн. наук

Е.Э. Чигиринец, д-р техн. наук
НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

М.И. Скиба, канд. техн. наук
ГВНЗ «УДХТУ», г. Днепропетровск, Украина

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОГРАНИЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭКСТРАКТА ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВИНОГРАДА

Viktoriia Vorobiova, PhD in Technical Sciences

Olena Chyhyrynets, Doctor of Technical Sciences

National Technical University of Ukraine «Kyiv Politechnic Institute», Kyiv, Ukraine

Marharyta Skyba, PhD in Technical Sciences

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine

THEORETICAL RESEARCH OF ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS OF THE EXTRACT OF PROCESSING GRAPES WASTE

Методом газової хромато-мас-спектрометрії визначено компонентний склад летких фракцій ізопропанольного екстракту грон винограду (Vitis). Встановлено, що їх основними інгредієнтами є альдегіди та терпенові сполуки. На основі квантово-хімічних розрахунків проведено прогностичне оцінювання адсорбційної здатності основних компонентів екстракту: бензойного, коричневого та бузкового альдегідів та терпенових сполук – неролу та ліналоолу. За допомогою

програми HyperChem7.00 розраховано електронні параметри: енергія вищої зайнятої вакантної орбітали (E ВЗМО), енергія нижчої вакантної молекулярної орбітали (E НВМО), енергія щілини (ΔE) та ін. Виявлено, що всі досліджувані молекули мають здатність бути донорами електронів при адсорбції на поверхні заліза, мають низькі значення енергії щілини та електронегативності, що вказує на їх високу реакційну здатність. З'ясовано, що всі досліджувані сполуки мають високі нуклеофільні властивості за рахунок низького значення індексу електрофільності.

Ключові слова: екстракт грон винограду, альдегіди, терпенові сполуки, квантово-хімічні розрахунки.

Методом газової хромато-мас-спектрометрії дослідован компонентний состав летучих фракцій ізопропанольного екстракта гроздей винограда (*Vitis*). Установлено, що их основними компонентами являются альдегиды и терпеновые соединения. На основе квантово-химических расчетов проведена прогнозная оценка адсорбционной способности основных компонентов экстракта: бензойного, коричного и сиреневого альдегидов и терпеновых соединений – нерол и линалоол. С помощью программы HyperChem7.00 рассчитаны электронные параметры: энергия высшей занятой вакантной орбитали (E ВЗМО), энергия нижней вакантной молекулярной орбитали (E НВМО), энергия щели (ΔE) и др. Выведено, что все исследуемые молекулы обладают способностью выступать в качестве донора электронов при адсорбции на поверхности железа, имеют низкое значение энергии щели и электроотрицательности, что указывает на высокую реакционную способность. Выяснено, что все исследуемые соединения обладают высокими нуклеофильными свойствами за счет низкого значения индекса электрофилности.

Ключевые слова: экстракт гроздей винограда, альдегиды, терпеновые соединения, квантово-химические расчеты.

By gas chromatography-mass spectrometry was investigated component composition of the volatile fractions isopropanol extract grapes (*Vitis*). It has been established that their major components are aldehydes and terpene compounds. On the basis of quantum chemical calculations carried predictive estimate the adsorption capacity of the major components of the extract: benzoic, cinnamic aldehyde and lavender and terpene compounds – nerol and linalool. The electronic parameters calculated include: E (HOMO), E (LUMO), energy gap (ΔE) etc.. The calculated results show that all the molecules have high propensity as electron donors, have low energy gap and electronegativity (high reactivity), are good nucleophiles characterized by low values of global electrophilicity index.

Key words: extract clusters of the vine, aldehydes, terpene compounds, quantum-chemical calculations.

Вступ. На сьогодні особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії посідають легкі інгібітори (ЛІАК). Незважаючи на великий перелік легких інгібіторів, проблема їх розроблення залишається актуальною у зв'язку зі зростаючими вимогами до захисної здатності реагентів та підвищенням екологічних вимог. Саме тому актуальним є пошук легких інгібіторів атмосферної корозії на основі органічних сполук рослинної сировини або відходів її переробки [1; 2]. Джерелом протикорозійно активних органічних сполук для створення ЛІАК можуть слугувати відходи переробки плодово-ягідних культур, а саме відходи переробки винограду. Після використання цієї ягідної культури поблизу переробних підприємств накопичується велика кількість відходів – насіння, жом і грона винограду, що здебільшого використовується як корм для худоби або вивозиться на поля як добриво. Так, авторами [3] було встановлено, що ізопропанольний екстракт грон винограду може використовуватися як легкий інгібітор атмосферної корозії сталі і забезпечує ефективний протикорозійний захист в умовах періодичної конденсації вологи (ступінь захисту 78 %) [3]. У науково-технічній літературі відсутня інформація щодо компонентного складу екстрактивної частини грон винограду (*Vitis*). Водночас для більш повного дослідження механізму протикорозійної дії ізопропанольного екстракту грон винограду, як легкого інгібітору корозії, важливим є встановлення хімічного складу його екстрактивної частини, а також визначення компонентів рослинного екстракту, які роблять основний внесок в інгібуючу дію.

Тому метою роботи стало дослідження компонентного складу легких сполук ізопропанольного екстракту грон винограду та визначення компонентів рослинного екстракту, що забезпечують ефективний протикорозійний захист за різними індексами реакційної здатності, отриманих на основі квантово-хімічних розрахунків.

Методика експерименту. Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використали ізопропіловий спирт (співвідношення 1 г сухої маси на 10 мл розчинника). Компонентний склад легких речовин екстракту шроту грон винограду досліджували методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі «FINIGAN FOCUS» як детектор з газовим хроматографом. Умови хроматографування були такими: капілярна колонка HP-5MS, $l = 30\text{ м}$, $d = 0,25\text{ мм}$; температура інжектора – $+250\text{ }^\circ\text{C}$; температура детектора – $+280\text{ }^\circ\text{C}$; товщина фази – $0,25\text{ мкм}$; газ носій – гелій; потік га-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

зосія – 1,5 мл/хв; програма: 100 °С (2) → 10 °С / хв → 280 °С (10); діапазон мас: 30–500 дальтон; Split; Split Flow – 15 мл/хв; об'єм проби – 2 мкл.

Для квантово-хімічних розрахунків (КХР) використовували метод молекулярної механіки ММ+ і напівемпіричний метод МР3 при повній оптимізації геометрії молекул. За розрахованими електронними зарядами на атомах молекул визначали їх здатність до хімічної взаємодії, а за хвильовою функцією вищої зайнятої молекулярної орбіталі (Е ВЗМО) та нижчої вільної молекулярної орбіталі встановлювали (Е НВМО) найбільш вірогідні адсорбційні центри та енергію щілини ΔE . Згідно з теорією *Koopman's* [4] значення енергії ВЗМО та НВМО пов'язані з потенціалом іонізації (I) та ядерною подібністю до електронів (A) таким співвідношенням: $A = -E_{\text{НВМО}}$, $I = -E_{\text{ВЗМО}}$ [5]. Відповідно до теорії функціональної щільності основними параметрами, що характеризують здатність молекул до хімічної взаємодії, є абсолютна електронегативність (χ) та хімічний потенціал (μ). Абсолютну електронегативність (χ) та жорсткість (η) розраховували за такими формулами:

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A), \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A). \quad (2)$$

Індекс абсолютної електрофільності (ω), який був введений *Parr* та ін. [5], розраховували за такою формулою:

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)}. \quad (3)$$

Під час опису кислотно-основної взаємодії за формулами (4), (5), запропонованими в [5–7], розрахована сила взаємодії (ΔN) молекул з поверхнею α -Fe та зміна енергії (ΔE):

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{\Phi - \chi_{\text{мол}}}{2\eta_{\text{мол}}}, \quad (4)$$

$$\Delta E = \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{2(\eta_A - \eta_B)} = \frac{(\Phi - \chi_{\text{мол}})^2}{4\eta_{\text{мол}}}, \quad (5)$$

де $\chi = -\mu$ – абсолютна електронегативність, еВ;

η – абсолютна жорсткість, еВ;

A – характеристики молекули досліджуваної речовини;

B – характеристики елементарної решітки поверхні заліза.

Згідно з роботою авторів за абсолютну електронегативність поверхні заліза теоретично можна прийняти $\mu_{\text{Fe}} \approx 4,82$ еВ [5], а абсолютну жорсткість – $\eta_{\text{Fe}} = 0$ еВ.

Також розрахована абсолютна м'якість молекул (S) за формулою (4):

$$S = \frac{1}{\eta}. \quad (6)$$

Результати досліджень та їх обговорення. Під час дослідження компонентного складу легкої фракції ізопропанольного екстракту грон винограду методом хромато-мас-спектрометрії встановлено близько 22 сполук, серед яких домінують альдегіди: бузковий альдегід (5,9%), коричний альдегід (5,8%), бензойний альдегід (2,6%), 2-гексаналь (2,4%), Е-цитраль (1,9%), а також терпенові сполуки: линалоол (14,1%), гераніол (9,9%), карвакрол (8,9%), камфен (1,4%) і нерол (15,9%). У мінімальній кількості міститься 1% складних ефірів і гетероциклічних сполук.

Аналіз складу показав, що більшість перерахованих індивідуальних органічних сполук, що входять до складу парової фази екстракту грон винограду, відомі як леткі інгібітори корозії або є одними із компонентів їх композицій. За результатами попередніх досліджень [3] можна прогнозувати, що інгібуюча ефективність ізопропанольного екстракту грон винограду обумовлена наявністю широкого спектра сполук класу альдегідів і терпеноїдів. Однак залишається невідомим, які саме із сполук, що входять до складу парової фази екстракту, роблять найбільший внесок у його інгібуючу ефективність. Тому в роботі методом квантово-хімічних розрахунків досліджені адсорбційна здатність та сила взаємодії основних компонентів досліджуваного екстракту з поверхнею заліза згідно з теорією КХР. Визначено величини зарядів на основних реакційних центрах (Nuser Chem 7.0, метод MM+, PM3). Досліджено молекулярні структури альдегідів – бузковий альдегід, коричний альдегід, бензойний альдегід; та терпенові сполуки – ліналоол, нерол.

Згідно з літературними даними [6] адсорбція органічних речовин відбувається на частково заповнену d-орбіталь Феруму реакційними центрами молекул. При подібному механізмі адсорбції електронна взаємодія, здебільшого, має донорно-акцепторний характер, у результаті чого на поверхні утворюються хімічні комплекси органічних речовин з металом. У реакції донора електронів з акцептором електронів відбуваються парні взаємодії між усіма орбітальними донора та акцептора, які підходять один до одного по симетрії. Але головний внесок у загальну енергію робить взаємодія між граничними орбітальними, а саме ВЗМО донора (основи) та НВМО акцептора (кислоти). Під час якісного опису кислотно-основної взаємодії необхідно розглядати величини ВЗМО донора та НВМО акцептора. До того ж відомо, що при адсорбції поверхня металу виступає як електрофіл, у той час як інгібітор діє як нуклеофіл. На основі розрахунків електронних зарядів можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу буде відбуватися за атомами, де сконцентрована найбільша електронна густина, оскільки на них розташовані найбільш електронегативні заряди. Внаслідок цього саме ці атоми володіють надлишковим зарядом, тобто мають неподілену електронну пару та можуть виступати як нуклеофільний агент. Загальновідомо, що чим більш негативний заряд на гетероатомі, тим краще відбувається передача електронів від донора.

Отже, взаємодія з поверхнею металу, вірогідно, буде відбуватися: для бузкового альдегіду – за атомами кисню O10, O11 та O13; для коричного альдегіду – за атомом кисню O5 та C=C зв'язку; для бензойного альдегіду – за атомом кисню O1. Для всіх досліджуваних альдегідів також можлива взаємодія за рахунок подвійного зв'язку C=C бензольного кільця. Для неролу та ліналоолу взаємодія більш вірогідна за атомами кисню гідроксильної групи O25 та O15 відповідно (рис. 1, 2).

Хвильова функція ВЗМО для бузкового альдегіду здебільшого розташована на атомах ароматичного ядра й атомах кисню, що обмежує кількість реакційних центрів до двох атомів кисню O11, O13 та чотирьох атомів вуглецю C5, C8, C6, C7. До того ж саме ці атоми є найкращими місцями для нуклеофільної атаки. Для коричного альдегіду хвильова функція (рис. 2) розташована на атомах бензольного кільця, C=C зв'язку й атомах кисню, отже, реакційними центрами більш вірогідно виступають атоми O5, C14, C7, C9, C10, C12. Для бензойного альдегіду хвильова функція в основному розміщена саме на атомах вуглецю бензольного кільця C5, C8, C7, C6 (рис. 1, 2). Тому найвірогідніше адсорбція буде відбуватись саме через ці атоми. Що стосується терпенових сполук, то розраховані параметри свідчать, що для ліналоолу розміщення хвильової функції збігається з негативним значенням заряду на атомі кисню, що підвищує адсорбційну здатність молекули. Хвильова функція для нерола розміщена на атомах C=C зв'язку, що вказує на переважну адсорбцію саме за цими атомами.

Значення енергії ВЗМО зазвичай пов'язують зі здатністю молекули віддавати електрон (тобто бути донором електронів), у той час як енергія НВМО вказує на здібності молекули приймати електрон. Оскільки вірогідною є взаємодія за донорно-акцепторним механізмом, то відповідно до [5–7] більш високе значення енергії ВЗМО молекули інгібітору свідчить про його підвищені адсорбційні властивості (за рахунок впливу на процес перенесення заряду через адсорбційний шар) і інгібуючу ефективність. З аналізу отриманих даних (табл. 1) видно, що більш високі значення енергії ВЗМО мають коричний та бузковий альдегід та ліналоол, що вказує на їх більшу інгібуючу активність. Відомо, що чим менше значення енергії нижчої вакантної орбіталі молекули $E(\text{НВМО})$, тим більша здатність молекули приймати електрон з металу. Згідно з отриманими розрахованими даними досліджувані молекули, відповідно до здатності бути акцепторами електронів з металу, можна розмістити у такій послідовності: коричний альдегід > бузковий альдегід > бензойний альдегід > ліналоол > нерол.

Бензойний альдегід

Коричний альдегід

Бузковий альдегід

Ліналоол

Нерол

Рис. 1. Структура молекул основних компонентів ізопропанольного екстракту грон винограду після оптимізації геометрії молекул та послідовна нумерація атомів досліджуваних молекул (Hyper Chem 7.0, RHF розрахунок за методом MNDO-PM3)

Бензойний альдегід

Коричний альдегід

Бузковий альдегід

Ліналоол

Нерол

Рис. 2. Оптимізована структура молекул інгібіторів 1–5. Щільність вищої зайнятої молекулярної орбіталі (орбітальне значення щільності 0,005).

Таблиця 1

Квантово-хімічні характеристики молекул речовин, що входять до ізопропанольного екстракту грон винограду

| Молекула | $E_{ВЗМО} (eV)$ | $E_{НВМО} (eV)$ | $\Delta E_{(В-Н)} (eV)$ |
|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| Бензойний альдегід | -10,220 | -0,560 | 9,660 |
| Коричний альдегід | -9,400 | -1,000 | 8,400 |
| Бузковий альдегід | -9,440 | -0,686 | 8,754 |
| Нерол | -9,694 | 0,515 | 10,20 |
| Ліналоол | -8,227 | -0,283 | 7,944 |

У табл. 1 представлені розраховані значення енергії щільності досліджуваних молекул. Відомо, що високі значення цієї енергії молекули ($\Delta \epsilon = E(ВЗМО) - E(НВМО)$) свідчать про збільшення електронної стабільності та зменшення реакційної здатності, в той час, як більш низькі параметри цього значення вказують на більшу реакційну здатність, а отже, і високу інгібуючу ефективність, оскільки енергія для видалення електрона з останньої зайнятої молекулярної орбіталі буде низькою [4]. Так, значення енергії щільності для досліджуваних молекул збільшується в ряду: ліналоол < коричний альдегід < бузковий альдегід < бензойний альдегід < нерол. Отже, перші речовини ряду вірогідно є більш сильними інгібіторами. Розраховані значення абсолютної жорсткості χ , абсолютної електронегативності η , абсолютної м'якості σ , сили взаємодії молекул з поверхнею $\alpha - Fe \Delta N$, зміни енергії при взаємодії та абсолютної електрофільності для досліджуваних молекул представлені в табл. 2. Отримані результати розрахунку електрофільності, що вважають індексом, який визначає схильність приймати електрони,

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

представлено в табл. 2. Чим вище значення електрофільності, тим вище здатність молекули приймати електрони. Таким чином, органічні сполуки з кращими нукліофільними властивостями характеризуються низьким значенням μ та ω ; у той час як гарний електрофіль характеризується високим значенням μ та ω . Отримані результати свідчать, що всі розглянуті молекули мають низькі значення електрофільності, а отже, виступають як нукліофіли. З розглянутого ряду органічних сполук більш високими нуклеофільними властивостями, більш вірогідно, володіють нерол та ліналоол.

Під час розглядання процесу адсорбції з погляду кислотно-основної взаємодії важливими кількісними параметрами, що характеризують цей процес, є ступінь перенесення заряду ΔN , тобто сила взаємодії молекул кислоти – акцептора (поверхня заліза) й основи – донора (досліджувані речовини парової фази екстракту грон винограду) та величина зміни енергії, що супроводжують утворення комплексу.

Таблиця 2

Абсолютна електронегативність, абсолютна жорсткість, ступінь перенесення заряду, зміна енергії та абсолютна електрофільність молекул ізопропанольного екстракту грон винограду

| Молекула | I | A | χ , (eV) | η , (eV) | S, (eV) | ΔN | ΔE | ω |
|--------------------|-------|--------|---------------|---------------|---------|------------|------------|----------|
| Бензойний альдегід | 10,22 | 0,56 | 5,39 | 4,83 | 0,207 | 0,166 | -0,0168 | 1,34 |
| Коричний альдегід | 9,400 | 1,00 | 5,20 | 4,20 | 0,238 | 0,214 | -0,0085 | 1,30 |
| Бузковий альдегід | 9,440 | 0,686 | 5,06 | 4,37 | 0,228 | 0,221 | -0,0033 | 1,26 |
| Нерол | 9,694 | -0,515 | 4,58 | 5,10 | 0,195 | 0,236 | -0,0026 | 1,14 |
| Ліналоол | 8,227 | 0,283 | 4,25 | 3,97 | 0,251 | 0,345 | -0,0199 | 1,06 |

Ступінь перенесення заряду ΔN_{Fe} найбільша у ліналоолу і неролу (табл. 2). Значення $\Delta N < 3,6$ [7] означає, що молекули мають здатність до передачі заряду до поверхні металу. При цьому гальмування процесу корозії збільшується за рахунок підвищення електрон-донорної здатності молекул до поверхні металу, що узгоджується з дослідженнями *Lukovits ta in.* Розраховані від'ємні значення зміни енергії (ΔE), пов'язані з процесом перенесення заряду, вказують на екзотермічність процесу, що сприяє процесу передачі заряду з органічних молекул до поверхні сталі.

Висновки. Отримані результати енергетичних параметрів молекул на основі квантово-хімічних розрахунків не вказують на чітку кореляцію отриманих даних відповідно до прогнозного оцінювання за різними індексами адсорбційної здатності, що, вірогідно, обумовлено різницею в хімічній будові досліджуваних сполук. Адсорбція досліджуваних органічних сполук на поверхні сталі обумовлена наявністю атомів кисню та π -електронів. Максимальний внесок в інгібуючу ефективність роблять терпенові сполуки – ліналоол та нерол.

Список використаних джерел

1. *Исследование* эффективности ингибиторов атмосферной коррозии / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Г. Ю. Гальченко, И. Г. Рослик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2012. – № 2. – С. 76–80.
2. *Хромато-масс-спектральный* анализ летучих фракций изопропанольного экстракта рапса / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Н. В. Шальга, С. Ю. Липатов // *Украинский химический журнал*. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 8–14.
3. *Использование* отходов переработки винограда для защиты металла от атмосферной коррозии / В. И. Воробьева, Е. Э. Чигиринец, М. И. Воробьева, С. Ю. Липатов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2015. – № 1. – С. 35–41.
4. *Gökhan Gece*. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies / Gece Gökhan // *Corrosion Science*. – 2008. – Vol. 50. – P. 2981–2992.
5. *Obot I. B.* Umoren Molecular Level Understanding of the Mechanism of Aloes Leaves Extract Inhibition of Low Carbon Steel Corrosion: A DFT Approach / Obot I.B., Z.M.Gasem, S.A. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – № 9. – С. 510–522.

6. *Пирсон Р. Дж.* Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1259–1282.

7. *Frederick H. Walters.* Design of corrosion inhibitors: Use of the hard and soft acid-base (HSAB) theory / Walters H. Frederick // J. Chem. Educ. – 1991. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 29–33.