

Е.Э.Чигиринец, В.И.Воробьева, Н.В.Шалыга, С.Ю.Липатов

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ФРАКЦИЙ
ИЗОПРОПАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА РАПСА**

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучен компонентный состав летучих фракций изопропанольного экстракта шрота рапса (семейства Brassicaceae). В полученном экстракте идентифицировано около 20 основных компонентов и определено их количественное содержание. Найдено, что основными компонентами являются гликозиды (27 %), кетоны (11 %), альдегиды (12 %), насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты (34 %) и стероиды. Методом квантово-химических расчетов установлены наиболее противокоррозионно активные соединения исследуемого экстракта по отношению к поверхности металла, а также рассчитаны квантово-химические характеристики этих молекул.

ВВЕДЕНИЕ. На сегодняшний день особое место в ряду ингибиторов атмосферной коррозии занимают летучие ингибиторы (ЛИК), способные защищать изделия сложной формы и конфигурации из широкого ряда металлов во время их хранения и транспортировки. Несмотря на огромное количество ранее испытанных и рекомендованных химических соединений в качестве ЛИК, большинство из них не нашло промышленного применения из-за высокой стоимости и токсичности исходных компонентов. Поэтому актуальным является вопрос создания новых ингибиторов коррозии, отличающихся не только эффективностью ингибирования, но и экологической безопасностью. Альтернативой химическим веществам при создании новых летучих ингибиторов коррозии могут служить органические соединения растительного происхождения. К тому же, в последнее время наблюдается все большая тенденция по использованию средств противокоррозионной защиты на основе возобновляемого растительного сырья [1—4].

Перспективным сырьем для получения ингибирующих материалов в Украине являются как отходы сельскохозяйственных перерабатывающих предприятий, так и отдельные виды растений, выращиваемых в промышленных объемах.

В работе [2] показано, что для создания

летучих ингибиторов коррозии могут быть использованы органические соединения отходов, образующиеся при получении масла из семян рапса (семейства Brassicaceae), а именно шрота рапса. При этом изопропанольный экстракт шрота рапса обеспечивает достаточно высокую ингибирующую способность при защите металла от атмосферной коррозии (~90 % в условиях периодической конденсации влаги в течение 20 сут).

В научно-технической литературе в основном представлен жирно-кислотный состав рапсового масла и абсолютно отсутствует информация по составу экстрактивной части шрота рапса. В то же время для более полного изучения механизма противокоррозионного действия спиртового экстракта шрота рапса как компонента летучего ингибитора коррозии весьма важным является установление химического состава его экстрактивной части.

В связи с этим целью работы является исследование компонентного состава летучих фракций изопропанольного экстракта шрота рапса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Шрот рапса получен после извлечения из семян рапса жирного масла методом прессования. Шрот экстрагировали изопропиловым спиртом, настаивая мелко измельченное растительное сырье (части-

цы размером 1–2 мм) при соотношении экстрагируемое вещество : экстрагент 1:10 в течение 1 сут с последующей фильтрацией.

Компонентный состав летучих веществ экстракта шрота рапса исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Finigan Focus в качестве детектора с газовым хроматографом. Условия хроматографирования были следующими: капиллярная колонка HP-5MS, $l=30$ м, $d=0.25$ мм; температура инжектора 250 °С; температура детектора 280 °С; толщина фазы — 0.25 мкм; газ-носитель — гелий; поток газоносителя — 1.5 мл/мин; программа: 100 °С (2) → 10 °С/мин → 280 °С (10); диапазон масс: 30–500 дальтон; Split; Split Flow — 15 мл/мин; объем пробы — 2 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли сопоставлением времен удерживания пиков на хроматограмме и полных масс-спектров отдельных компонентов с соответствующими данными чистых соединений библиотеки масс-спектров NIST-5 [5]. Относительное количественное содержание компонентов экстракта рассчитано методом внутренней нормализации площадей пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Для квантово-химических расчетов (КХР) использовали метод молекулярной механики MM+ и полуэмпирический метод MNDO при полной оптимизации геометрии молекул. По рассчитанным электронным зарядам на атомах молекул определяли их способность к химическому взаимодействию, а по волновой функции высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) устанавливали наиболее вероятные центры адсорбции.

По формуле, предложенной в работах [6, 7], рассчитана сила взаимодействия молекул с поверхностью железа:

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

где χ — абсолютная электроотрицательность; G — абсолютная жесткость; A — характеристики молекулы; B — характеристики элементарной решетки поверхности железа,

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

где $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$, $\epsilon_{\text{НСМО}}$ — энергии верхней занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей,

эВ, соответственно. Абсолютную жесткость рассчитывали по уравнению:

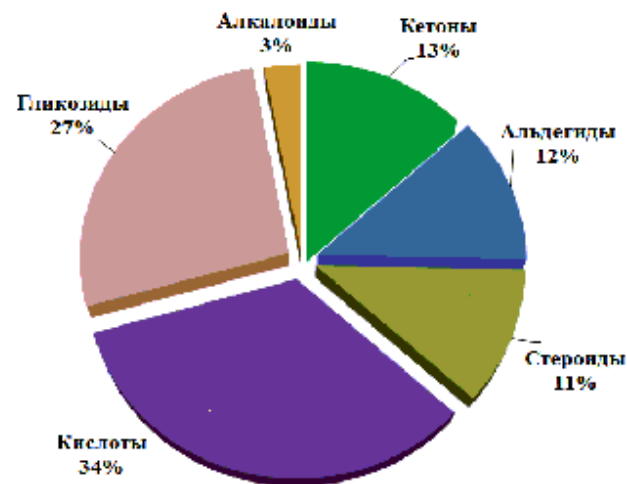
$$G = -[\epsilon_{\text{ВЗМО}} - \epsilon_{\text{НСМО}}], \quad (3)$$

абсолютную мягкость молекул (δ) — по формуле:

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

В соответствии с данными работы [8] за абсолютную электроотрицательность поверхности железа приняли $\chi_{\text{Fe}} \approx 7$ эВ, а абсолютную жесткость — $G_{\text{Fe}} = 0$ [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно полученным данным хромато-масс-спектрального анализа, в составе летучих фракций изопропанольного экстракта шрота рапса содержится 20 индивидуальных компонентов, присутствующих в количестве более 0.2 % (рисунок, табл. 1), среди которых доминируют гликозиды (27 % от всех идентифицированных летучих соединений): сахараза, гуанозин, ксантозин; сиреневый



Компонентный состав летучих фракций изопропанольного экстракта шрота семян рапса.

альдегид (12 %), кетон — 3,5-диметоксиацетофенон (11 %), стероиды (β - и γ -ситостерол, кампестерол и др.), а также насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты (34 %), представленные пальмитиновой, олеиновой, линолевой и уксусной кислотами. В меньшем количестве содержится: 3 % алкалоидов (пирролидин, 1-(1-оксо-7, 10-гексадекадиенил и 2-пирролидин, 1-(9-октадеценил)) и около 4 % некоторых терпенов (7-ди-

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав летучих веществ изопропанольного экстракта шрота рапса, определенный методом хромато-масс-спектрального анализа

Название компонента	<i>t</i> , мин	<i>Q</i> , %
Гуанозин	8.61	10.4
Сахароза	8.57	6.2
Ксантозин	8.62	8.3
3,5-Диметоксиацетофенон	9.28	12.3
Сиреневый альдегид	10.42	11.5
Уксусная кислота	10.56	5.6
<i>n</i> -Циклогексил-4-гидроксибутирамид	12.34	1.6
Пальмитиновая кислота	13.45	6.1
Линолевая кислота	13.78	9.8
Олеиновая кислота (октадекадиеновая)	15.14	10.2
Пирролидин, 1-(1-оксо-7,10-гексадекаденил)	16.63	1.5
2-Пирролидин, 1-(9-октадеценил)	16.67	1.2
Этанамин, 2,2'-окси-бис[<i>N,N</i> -диметил]	17.78	4.5
7-Дигидро-диосгенин	22.37	1.4
Кампестерол	23.01	1.9
γ-Ситостерол	23.37	1.1
β-Ситостерол	23.93	2.9
Эргоста-5,22-диен-3-ол	23.99	1.7
Ситостенон	24.55	0.9

П р и м е ч а н и е. *t* — Время удерживания, *Q* — количественное соотношение.

гидро-диосгенин и эргоста-5,22-диен-3-ол).

Анализ состава показал, что большинство перечисленных индивидуальных органических соединений, входящих в состав паровой фазы экстракта шрота рапса, известны как летучие ингибиторы коррозии или являются одним из компонентов их составов. Присутствующие в паровой фазе фитостерины (β-ситостерол, γ-ситостерол, кампестерол) в соответствии с данными [10] проявляют ингибирующие свойства по отношению к металлической поверхности.

Идентифицированные нуклеозиды (гуанозин и ксантозин), содержащие азотистое основание, также потенциально способны к торможению коррозионных процессов. Это связано с тем, что органические соединения, содержащие атомы азота, являются весьма реакционноспособными веществами, активно взаимодействующими с поверхностью металлов.

Гликозиды, идентифицированные в паровой фазе, а именно сахароза ((2R,3R,4S,5S,6R)-2-[(2S,3S,4S,5R)-3,4-дигидрокси-2,5-бис(гидрокси-симетил)оксолан-2-ил]окси-6-(гидрокси-симетил)-оксан-3,4,5-триол), известны как активные ингибирующие компоненты в нейтральных и кислых средах [11].

В составе изопропанольного экстракта шрота рапса обращает на себя внимание ароматическое соединение сирингилового ряда — сиреневый альдегид. Известно, что альдегиды зачастую используются либо как индивидуальные летучие соединения ингибирующего действия, либо при синтезе новых летучих ингибиторов коррозии в реакциях сложной конденсации с азотсодержащими соединениями [12]. Согласно литературным данным, противокоррозионной способностью также обладают установленные в паровой фазе изопропанольного экстракта шрота рапса насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, являющиеся составной частью триглицеридов [11].

Однако остается не выясненным, какие из соединений, входящие в состав паровой фазы экстракта шрота рапса, вносят наибольший вклад в его ингибирующую эффективность. Поэтому в работе методом квантово-химических расчетов исследованы адсорбционная способность и сила взаимодействия основных компонентов, входящих в состав исследуемого экстракта, с поверхностью железа. Изучены молекулярные структуры гликозидов (ксантозина, гуанозина, сахарозы); кетона (3,5-диметоксиацетофенона); альдегида (сиреневого); жирных кислот (олеиновой и пальмитиновой); а также криностерола, соединения класса стероидов. Для них проведена пространственная оптимизация, рассчитаны заряды на атомах молекул, энергетические уровни нижней вакантной и верхней занятой молекулярных орбиталей (НСМО и ВЗМО), и их разность ($\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$).

Представлены схемы геометрического строения молекул и распределение электронной плотности на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на атомах исследуемых молекул (1,2,3 – оси инверсии).

На основе расчетов электронных зарядов и расположения электронной плотности волновой функции ВЗМО можно прогнозировать, что взаимодействие гликозидов (ксантозина и гуа-

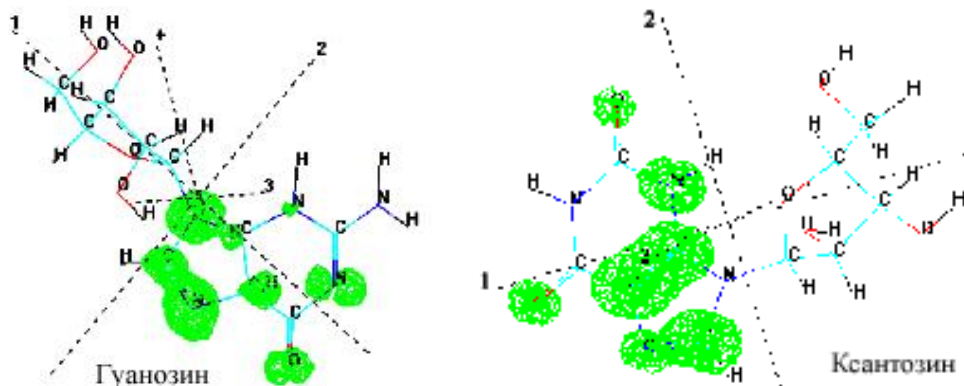


Схема 1.

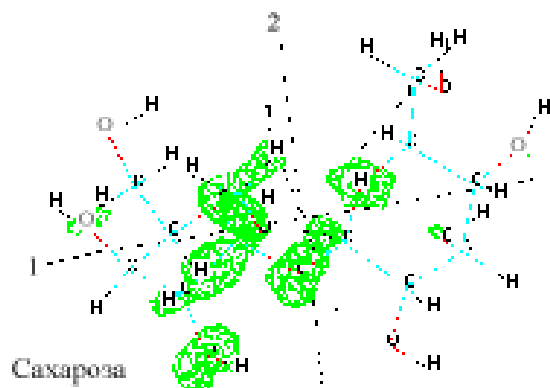


Схема 2.

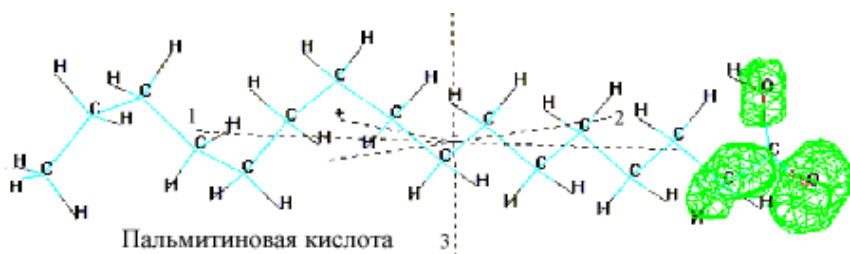


Схема 3

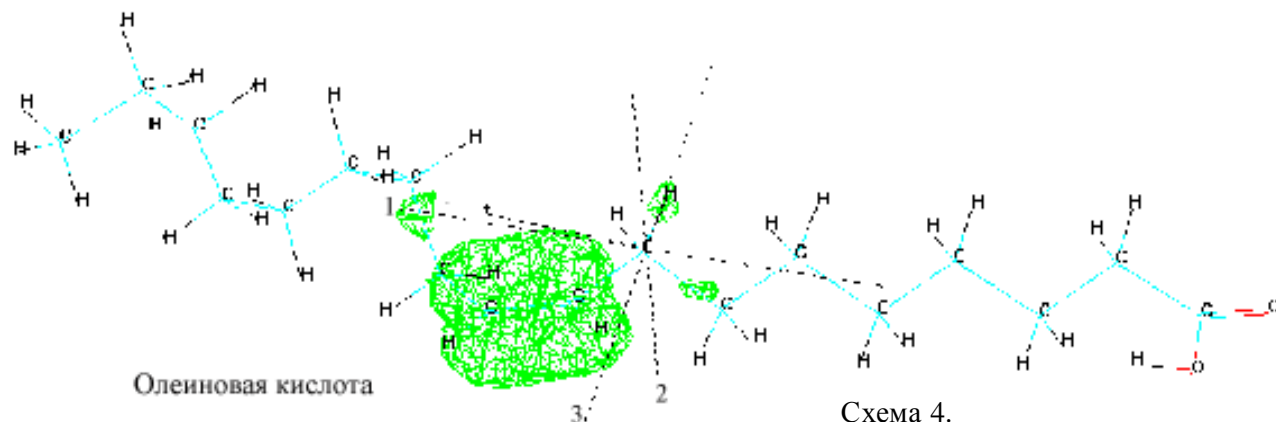


Схема 4.

нозина) с поверхностью металла будет происходить в основном по атомам азота и кислорода азотного основания гуанина (схема 1). Вероятно, адсорбция на поверхности железа будет проходить именно по этим атомам.

В молекуле сахаразы реакционные центры расположены как на атоме кислорода глюкозидной связи, так и на кислороде гетероцикла α -глюкозы и атоме кислорода β -D-фруктопиранозы β -фруктозы (схема 2).

Полученные результаты квантово-химических расчетов согласуются с литературными данными [13] и подтверждают, что в исследуемых кислотах активным центром для химического взаимодействия является группа $-\text{COOH}$. Наиболее электроотрицательные заряды для обеих кислот находятся на атомах кислорода. Волновая функция ВЗМО для пальмитиновой кислоты большей частью расположена также на группе $-\text{COOH}$, вероятно, и адсорбция молекулы кислоты будет проходить именно по этим атомам (схема 3). В то же время для олеиновой кислоты волновая функция распределена на двойной углеродной связи $\text{C}=\text{C}$, что снижает адсорбционные способности моле-

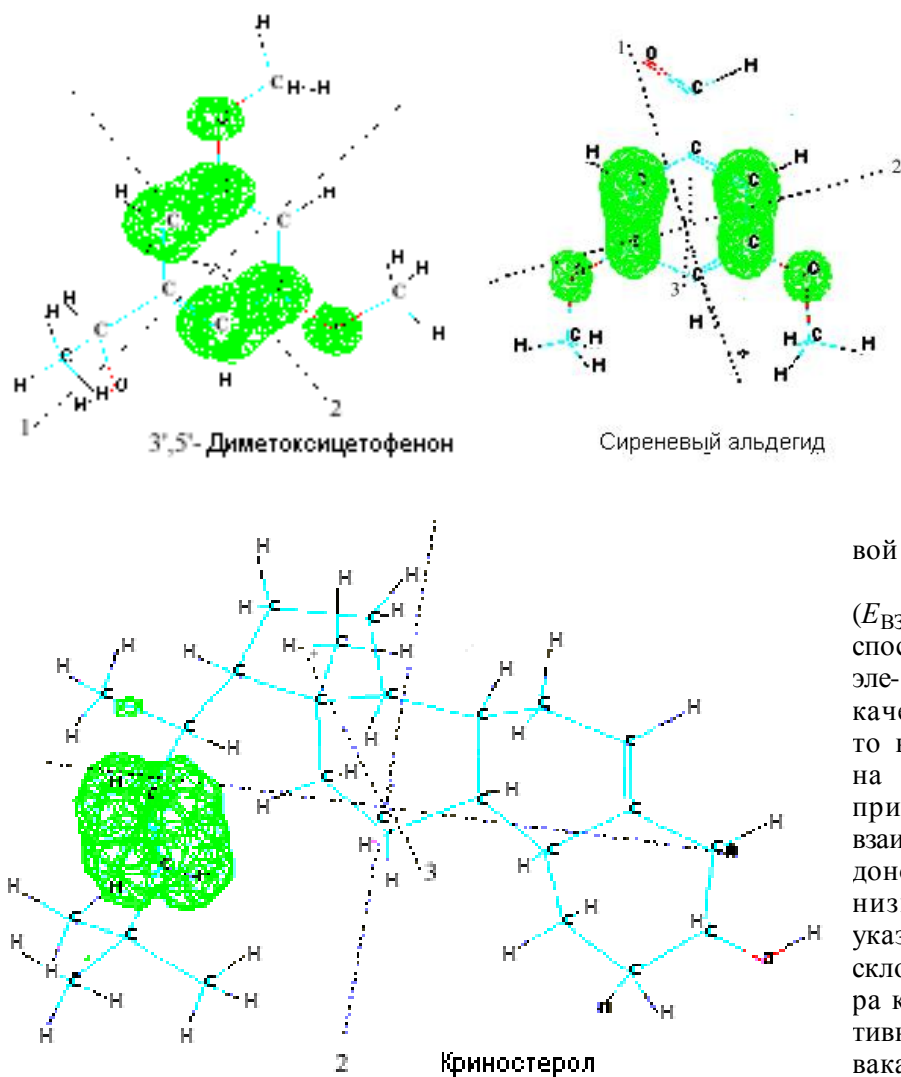


Схема 6.

Реакционные центры и волновая функция кетона размещены на атоме кислорода алкоксильной группы и частично на атомах углерода бензольного кольца, поэтому адсорбция, вероятно, будет идти именно по этим центрам (схема 5). В молекуле сиреневого альдегида реакционными центрами являются также атомы кислорода алкоксильных групп и частично атомы углерода ароматического кольца, которые имеют наиболее негативный заряд и сосредоточивают на себе волновую функцию. Следовательно, адсорбция будет осуществляться на этих центрах (схема 5).

У криностерола реакционно активным центром является атом кислорода, однако волновая

функция расположена на двойной углеродной связи $C=C$, к тому же, величина волновой функции (по занимаемой площади) мала. Эти факторы снижают адсорбционную способность всей молекулы. Вероятно, это вещество будет слабо адсорбироваться на поверхности железа (схема б).

В табл. 2 представлены результаты КХР характеристик молекул веществ, входящих в состав паровой фазы экстракта рапса.

Значения энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$) часто связывают со способностью молекулы отдавать электрон (то есть выступать в качестве донора электронов), в то время как $E_{НСМО}$ указывает на способность молекулы принимать электрон. Поскольку взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму, высокие значения $E_{ВЗМО}$ указывают на повышенную склонность молекулы ингибитора к переносу электронов с негативно заряженных центров на вакантные d -орбитали металла (в нашем случае Fe). Поэтому более высокое значение энергии

ВЗМО молекулы ингибитора свидетельствует о его повышенной адсорбционной способности (за счет влияния на процесс переноса заряда через адсорбированный слой) и, как следствие, более высокой ингибирующей эффективности [14].

Для рассмотренных молекул значения энергии ВЗМО уменьшаются в ряду: ксантозин > 3',5'-диметоксиацетофенон > сиреневый альдегид > гуанозин > криностерол > олеиновая кислота > сахароза > пальмитиновая кислота.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения величин энергетического зазора исследуемых молекул. Известно, что низкие значения этой энергии молекулы ($\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$)

Т а б л и ц а 2

Результаты расчетов квантово-химических характеристик молекул веществ, входящих в состав паровой фазы экстракта рапса

Молекула	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	$\Delta E_{\text{Н-В}}$	χ	G	σ	ΔN
	эВ						
Гуанозин	-9.620	0.461	10.08	4.57	5.04	0.19	0.240
Ксантозин	-8.973	0.217	9.190	4.37	4.595	0.21	0.285
Сахароза	-10.80	2.562	13.37	4.12	6.68	0.14	0.215
3',5'-Диметоксиацетофенон	-9.081	0.211	9.29	4.43	4.64	0.21	0.276
Сиреневый альдегид	-9.440	-0.686	8.75	5.06	4.37	0.22	0.221
Криностерол	-9.764	0.759	10.52	4.50	5.26	0.19	0.237
Олеиновая кислота	-9.883	0.907	10.79	4.48	10.79	0.18	0.232
Пальмитиновая кислота	-11.183	1.066	12.24	5.05	12.24	0.16	0.158

свидетельствуют об уменьшении электронной стабильности и повышении реакционной способности и ингибирующей эффективности, поскольку энергия для удаления электрона из последней занятой молекулярной орбитали будет низкой [15]. Так, значения величин энергетического зазора для исследуемых молекул увеличиваются в ряду: сиреневый альдегид < ксантозин < 3',5'-диметоксиацетофенон < гуанозин < криностерол < олеиновая кислота < пальмитиновая кислота < сахароза, указывая, что наименее устойчивые молекулы являются более сильными ингибиторами.

Степень переноса заряда ΔN_{Fe} также наибольшая у ксантозина, 3,5-диметоксиацетофенона, гуанозина и сиреневого альдегида (табл. 2).

Согласно расчетным значениям ΔN_{Fe} , достаточно сильное взаимодействие с поверхностью железа также следует ожидать у криностерола и олеиновой кислоты, но несовпадение реакционных центров и волновой функции у этих молекул, а также сравнительно низкое значение энергии ВЗМО свидетельствует, что сила адсорбции будет меньшей.

Анализ квантово-химических расчетов молекул веществ, входящих в состав паровой фазы экстракта рапса, свидетельствует, что наибольший вклад в ингибирующую эффективность вносят следующие соединения, а именно, ксантозин, гуанозин, 3,5-диметоксиацетофенон и сиреневый альдегид.

ВЫВОДЫ. Установлен состав газопаровой фазы изопропанольного экстракта шрота рапса. Основными компонентами являются гликозиды (27 %), включающие сахарозу, гуанозин, ксантозин, сиреневый альдегид (12 %), кетон (11 %), стероиды (β и γ -ситостерол, кампестерол и др.), насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты (34 %). В минимальном количестве содержатся алкалоиды (3 %) и некоторые терпены (4 %). Учитывая их химическое строение и результа-

ты квантово-химических расчетов, можно утверждать, что летучие фракции экстракта шрота рапса представляют собой смесь весьма активных ингибирующих органических соединений, обеспечивающих его противокоррозионную эффективность. Квантово-химическими расчетами установлено, что наибольший вклад в ингибирующую эффективность вносят нуклеозиды (ксантозин, гуанозин), кетон и сиреневый альдегид.

РЕЗЮМЕ. Методом газової хромато-мас-спектрометрії вивчено компонентний склад летких сполук ізопропанольного екстракту шроту ріпаку (родини Brassicaceae). В отриманому екстракті ідентифіковано близько 20 основних сполук і визначено їх кількісний вміст. Знайдено, що основними компонентами є глюкозиди (27 %), кетон (11 %), альдегід (12 %), насичені і ненасичені жирні кислоти (34 %) та стероїди. Методом квантово-хімічних розрахунків (HyperChem 7.00) встановлено найбільш протикорозійно активні сполуки досліджуваного екстракту по відношенню до поверхні заліза, а також розраховано квантово-хімічні характеристики цих молекул. Найбільш ефективними сполуками екстракту є нуклеозиди, кетон та бузковий альдегід.

SUMMARY. The volatiles of ethanol extract of cake oil rape seeds were analyzed by GC-MS. In total, 20 volatiles were identified with glycosides (27 %), ketone (11%), aldehyde (12 %), fatty acids (34%) and sterols being the major components. The method of quantum-chemical calculations (HyperChem 7.00) found the most

corrosion study extracts the active compounds on the surface of iron and calculated quantum-chemical properties of these molecules. The most effective compounds extract is nucleosides, ketones and lilac aldehyde.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чигиринец Е.Э., Воробьева В.И., Мирянова О.А. и др. // Сб. науч. статей 3-го всеукр. съезда экологов с международным участием. -2011. -№ 1. -С. 305—307.
2. Чигиринець О.Е., Воробйова В.І. // Наук. вісті “КПІ”. -2010. -№ 6. -С. 152—155.
3. El-Etre A.Y., Abdallah M.A., El-Tantawy Z.E. // Corrosion Science. -2005. -47, № 2. -P. 385—390.
4. Bouyanzer A., Majidi L., Hammouti B. // Bull. Electrochem. -2006. -22, № 7. -P. 321—329.
5. Ткачев А.В. Библиотека хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения. -Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, 2006.
6. Реутов П.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. -М.: Металлургия, 1990. -Ч. 2.
7. Martinez S. // Materials Chem. and Physics. -2002. -77. -P. 102—108.
8. Slater J.C. // Introduction to Chem. Physics. -New York. -Dover, 1970.
9. Dewar M.J.S., Thiel W.J. // Amer. Chem. Soc. -1977. -99. -P. 4899—4507.
10. Bouyanzer A., Majidi L., Hammout B. // Bull. Electrochem. -2006. -7. -P. 321—324.
11. El-Etre A.Y. // Ibid. -2006. -2.- P. 75—80.
12. Odiongenyi A.O., Odoemelam S.A., Edd N.O. // Portugaliae Electrochim. Acta. -2009. -1. -P. 33—45.
13. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та інші. Колоїдна хімія. -Харків: Фоліо, 2005.
14. Wang H., Wang X., Wang H. et al. // Mol. Mod. -2007. -13. -P.147
15. Delley B. // J. Chem. Phys. -1990. -92. -P. 508—517.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”
Киевский национальный университет
технологий и дизайна

Поступила 07.02.2013