

частка водорозчинних екстрактивних речовин повинна становити не менше: для першого сорту – 33 %, для другого – 31 %. Чай Huleys та Greenfield відповідають вимогам першого сорту, чай Askold – другого. Масова частка металодомішок у всіх зразках знаходиться в межах норм стандарту. Масова частка таніну у досліджуваних зразках відповідає вимогам для зеленого чаю. А от масова частка дріб'язку перевищена на 0,14 % у чаї Greenfield.

На основі проведених досліджень можна зробити висновки, що за фізико-хімічними показниками, цілком відповідають вимогам стандартів лише чаї Dilmah, ароматизовані Akbar “Полуниця з вершками”, “Майський чай з ароматом полуниці”, Huleys “Полуниця з вершками” та зелений байховий Huleys. Brook Bond і Pukala характеризуються високим вмістом металодомішок, а Pukala до того ж підвищеною вологістю і вмістом дріб'язку. Чай Greenfield має підвищений вміст дріб'язку. Хоч чай Askold повністю відповідає вимогам ГОСТу за фізико-хімічними показниками для чаю другого сорту, але не відповідає заявленому в маркуванні вищому сорту.

Висновки. На основі аналізу органолептичної оцінки та фізико-хімічних показників якості досліджуваних зразків чаю можна зробити висновок, що чаї Dilmah, ароматизовані Akbar “Полуниця з вершками”, “Майський чай з ароматом полуниці”, Huleys “Полуниця з вершками” та зелений байховий Huleys відповідають вимогам стандартів і заявленому на упаковці маркуванню.

Список використаних джерел

1. ГОСТ 1939–90. Чай зеленый байховый фасованный. Технические условия.
2. ДСТУ 7174:2010. Чай черный байховый фасованный. Технические условия.
3. Єделькіна О. Таємниці східного чаювання / О. Єделькіна // Брутто. – 2011. – № 2. – С. 21.
4. Кістанова С. Чайні варіації на Цейлонських плантаціях / С. Кістанова // Напитки плюс. – 2010. – № 8. – С. 30-35.
5. Ковтун О. Зміна чайного лідера / О. Ковтун // Новий маркетинг. – 2010. – № 7. – С. 32-36.
6. Следзь С. Чай: ринок динамічно зростає / С. Следзь, Н. Следзь // Галицькі контракти. – 2008. – № 21. – С. 60-65.
7. Чай – продукт особливий. Маркетингова оцінка і перспективи розвитку українського ринку чаю // Продукты питания. – 2009. – № 5. – С. 35-37.

УДК 620.197.3

В.Н. Челябієва, канд. техн. наук, доцент

О.Л. Гуменюк, канд. хим. наук, доцент

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРОИЗВОДНЫХ БРОМИДА 1-(4-ЭТОКСИБЕНЗИЛ, 2-ГИДРОКСИ, 2-ФЕНИЛИМИДАЗО[1,2-а]ПИРИДИНИЯ

С привлечением квантовохимических расчетов изучено влияние заместителей различной природы на эффективные заряды активных центров производных бромида 1-(4-этоксibenзил, 2-гидрокси, 2-фенилимидазо [1,2-а] пиридиния. Показано, что под влиянием заместителей происходит перераспределение зарядов на атомах во всех ароматических системах молекулы бромида 1-(4-этоксibenзил, 2-гидрокси, 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридиния. Увеличение общего эффективного заряда на атомах ароматических систем молекулы приводит к возрастанию противокоррозионной активности рассмотренных производных в растворе хлоридной кислоты.

Анализ последних исследований и публикаций. Четвертичные соли с конденсированными системами на основе имидазольного кольца являются высокоэффективными ингибиторами коррозии стали [1-3].

Установлено, что противокоррозионная активность таких систем зависит:

- от величины цикла, конденсированного с имидазолом [4; 5];
- от способности к образованию металохелатных пленок [6; 7].

Показано [3; 6], что природа заместителей существенно влияет на противокоррозионную активность ингибиторов. Как предполагают авторы [3; 6], изменение противокоррозионной активности ингибитора под влиянием электронодонорного или электроноакцепторного заместителя связано с изменением эффективных зарядов на атомах, выполняющих важную роль при адсорбции данных соединений на поверхности металла (в дальнейшем – активные центры).

Постановка проблемы. Анализ публикаций показал, что отсутствуют подтвержденные квантовохимическими расчетами данные о характере перераспределения зарядов на активных центрах конденсированных систем на основе имидазола под влиянием заместителей различной природы. Подобные исследования расширят представление о природе противокоррозионной активности производных гетероциклов и будут полезны при разработке эффективных ингибиторов коррозии, в том числе и биологической.

Формулирование целей статьи. С применением квантовохимических расчетов:

- установить характер изменения эффективных зарядов на активных центрах бромидов производных 1-(4-этоксibenзил, 2-гидрокси, 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридиния (БИП) под влиянием ряда электронодонорных и электроноакцепторных заместителей;
- установить реакционные центры, определяющие противокоррозионную активность БИП.

Изложение основного материала исследований. Структурные формулы и характеристика БИП, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Строение и состав веществ идентифицированы с помощью ПМР-спектроскопии и данных элементного анализа [6].

Таблица 1

Структурные формулы БИП

Условное обозначение	R	Константа Гаммета, σ_R
БИП 1	H	0
БИП 2	OCH ₃	-0,240
БИП 3	CH ₃	-0,170
БИП 4	Cl	0,227
БИП 5	Br	0,232
БИП 6	NO ₂	0,778

Противокоррозионную активность оценивали на стали 45 при концентрации БИП $7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ весовым (10 %-ный раствор HCl, время испытаний 6 часов) и электрохимическим (0,1М HCl, поляризационные кривые с шагом 20 мВ/мин) методами. Температура всех исследований 293 К.

По результатам весовых исследований рассчитывали коэффициент торможения общей коррозии γ , степень защиты Z , по данным электрохимических испытаний определяли коэффициент торможения и степень защиты от электрохимической коррозии – γ_c и Z_c соответственно. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования противокоррозионной активности веществ 1-6

БИП	1	2	3	4	5	6
γ	38,46	52,63	47,60	50,0	52,63	10,86
Z	97,4	98,1	97,9	98,0	98,1	90,8
γ_c	7,56	12,01	10,46	19,04	12,58	4,36
Z_c	86,8	91,7	90,4	94,7	92,1	77,1

Эффективные заряды на атомах в молекулах БИП определяли квантовохимическим расчетом полуэмпирическим методом PM 3 с помощью программы Nupur Chem (табл. 3, рис. 1).

Таблица 3

Эффективные заряды на атомах активных центров БИП

Эффективный заряд	БИП-1	БИП-2	БИП-3	БИП-4	БИП-5	БИП-6
1	2	3	4	5	6	7
N ¹	0,022458	0,048995	0,051165	0,022686	0,022506	0,026844
N ²	0,585149	0,558431	0,561997	0,587630	0,585702	0,573621
O ¹	-0,295820	-0,273667	-0,276993	-0,296334	-0,295845	-0,293501
Ph [*]	-0,587705	-0,345499	-0,441233	-0,590550	-0,553812	-0,726383
Ben ^{**}	-0,470457	-0,421131	-0,434611	-0,476095	-0,477730	-0,673748
Pyr ^{***}	0,037319	-0,076915	-0,071458	0,046767	0,047695	0,058967
Ph [*] +Ben ^{**} +Pyr ^{***}	-1,020845	-0,843548	-0,947302	-1,019878	-0,98388	-1,341163

Ph^{*} – суммарный заряд на атомах, образующих ароматическую систему фенила;
 Ben^{**} – суммарный заряд на атомах, образующих ароматическую систему бензила;
 Pyr^{***} – суммарный заряд на атомах пиридина

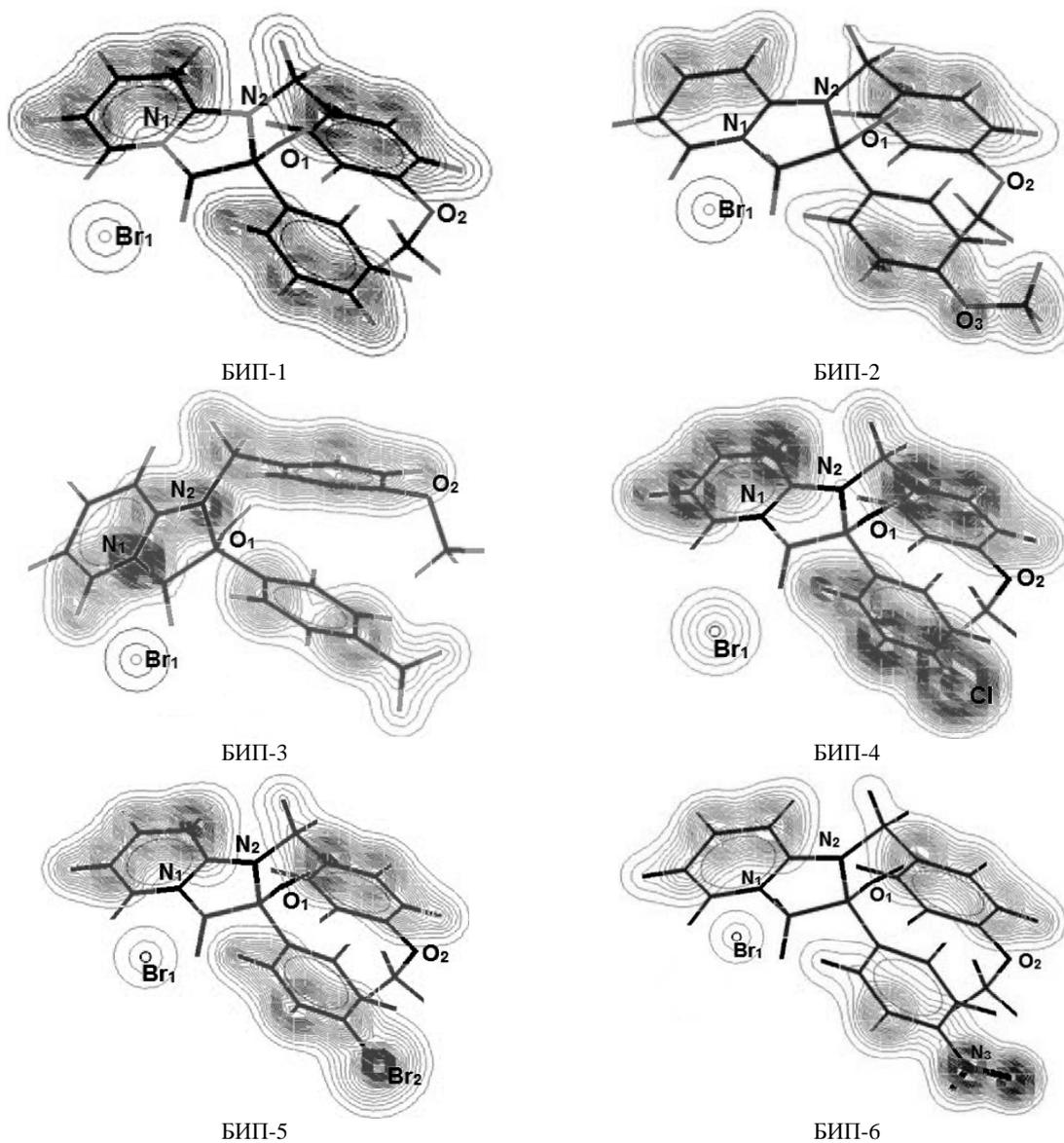


Рис. 1. Распределение электронной плотности на активных центрах молекул БИП-1–БИП-6

БИП-2 – БИП-5, производные БИП-1, содержат в своей структуре, как электронодонорные заместители ($\sigma_R = -0,240; -0,170$), так и электроноакцепторные ($\sigma_R = +0,227; +0,232$). Все БИП-2 – БИП-5 проявляют противокоррозионную активность в 1,4–2,5 раз выше, чем БИП-1. БИП-6, содержащий в своей структуре заместитель с ярко выраженной электроноакцепторной природой, в 3,5 раза по γ , и в 1,1 раза по γ_c менее активен, чем БИП-1.

Для объяснения полученных результатов были рассчитаны эффективные заряды на атомах молекул БИП-1–БИП-6 (табл. 3).

Активными центрами конденсированных систем на основе имидазола могут быть пиррольный (N^1) и пиридиновый (N^2) атомы азота, бензольные ядра, гетероатомы [3; 5; 7].

Из табл. 3 видно, что введение заместителей в *para*- положение фенильного кольца (БИП-2 – БИП-5) существенно не влияет на заряд пиридинового атома азота. На пиррольном азоте БИП-2, БИП-3 положительный заряд резко возрастает, однако взаимосвязь между величиной заряда на N^1 и противокоррозионной активностью БИП-2 и БИП-3 не прослеживается. Так, степень защиты Z БИП-2 не отличается от Z БИП-4, а Z_c у БИП-2 на 3 % ниже, по сравнению с БИП-4, при этом у БИП-4 заряд на пиррольном атоме азота в 2,3 раза меньше, чем у БИП-2, БИП-3 и практически не отличается от БИП-1. Противокоррозионная активность БИП-3 по Z не отличается от БИП-1, а по Z и Z_c меньше по сравнению с БИП-2. При этом заряд на пиррольном атоме азота у БИП-3 не отличается от БИП-2.

Таким образом, изменение противокоррозионной активности БИП 2-6, полученных введением заместителей различной природы в *para*- положение фенила БИП-1, не связано с изменением заряда на пиррольном и пиридиновом атомах азота.

Из рис. 1 видно, что введение заместителей в фенильное кольцо БИП-1, влияет на распределение электронной плотности ароматического ядра этого радикала. Однако суммарный заряд на атомах углерода фенила БИП-4 и БИП-5 (табл. 3) существенно не отличается от БИП-1, а противокоррозионная активность БИП-4 и БИП-5 по сравнению с БИП-1 возросла соответственно по γ в 1,3 раза, по γ_c в 2,5 раза (табл. 2).

Таким образом, явной закономерности между величиной общего заряда на атомах углерода фенила и противокоррозионной активностью БИП не прослеживается.

Анализируя результаты квантовохимических расчетов, можно проследить взаимосвязь между суммарным зарядом на атомах всех ароматических систем БИП-1– БИП-6 (фенильное, бензильное и пиридиновое кольца) и их противокоррозионной активностью. С увеличением суммарного заряда на атомах ароматических систем молекул БИП-2 – БИП-5 возрастает степень защиты от коррозии по сравнению с БИП-1; с уменьшением суммарного заряда на атомах ароматических систем БИП-6 (он составляет -1,341163 и в 1,3 раза ниже, чем у БИП-1) уменьшается его противокоррозионная активность (табл. 2).

Суммарный заряд атомов ароматических систем БИП-4 и БИП-5 не существенно отличается от БИП-1(табл. 3), но противокоррозионная активность этих соединений отличается в разы. Объяснить такое явление можно высоким по сравнению с БИП-1 суммарным зарядом на атомах пиридинового цикла у БИП-4 и БИП-5.

Адсорбция БИП, как любого поверхностноактивного вещества на твердом адсорбенте, носит конкурентный характер [8]. Для БИП применима классическая модель:

I стадия – электростатическая адсорбция молекул ингибитора на поверхности стали;

II стадия – вытеснение частиц ингибитора анионами фона из адсорбционного комплекса;

III стадия – образование прочных адсорбционных комплексов (в том числе металохелатных) молекулами БИП.

Указанная модель согласуется с экспериментальными и расчетными данными. Так, поверхность стали в растворе хлоридной кислоты (как и бактериальная клетка) заряжена отрицательно, поэтому повышение общего заряда атомов ароматических систем БИП

при высоком положительном заряде на пиридиновом цикле способствует более активному протеканию I стадии по сравнению с БИП-1 и, соответственно, быстрее будет протекать процесс образования адсорбционных комплексов. У БИП-6 эффективный заряд на атомах пиридинового цикла выше, чем у БИП-4 и БИП-5, однако общий эффективный заряд атомов всех ароматических систем молекулы намного отрицательнее, чем у БИП-1 – БИП-5, что и обуславливает невысокий противокоррозионный эффект БИП-6.

Выводы. При введении заместителей различной природы в *para*- положение фенила бромида 1-(4-этоксibenзил, 2-гидрокси, 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридиния происходит перераспределение заряда во всех ароматических системах молекулы.

Определяющую роль в противокоррозионной активности бромидов производных 1-(4-этоксibenзил, 2-гидрокси, 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридиния играет суммарный эффективный заряд на атомах всех ароматических систем молекулы.

Увеличение общего эффективного заряда ароматических систем молекулы обуславливает увеличение противокоррозионной активности.

Список использованных источников

1. Защитные свойства некоторых конденсированных имидазол содержащих соединений в кислых средах / С. В. Грузнова, И. Н. Курмакова, А. М. Демченко [и др.] // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 6. – С. 1020-1023.
2. Новые производные имидазо[1,2-а]азепиния – эффективные ингибиторы кислотной коррозии / И. Н. Курмакова, С. В. Грузнова, А. М. Демченко и др. // Защита металлов. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 550-551.
3. Челябинева В. Н. Ингибирующая и биоцидная активность бромидов имидазо [1,2-а] азе-пиния / В. Н. Челябинева, Н. В. Смыкун, И. Н. Курмакова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 4. – С. 395-398.
4. Челябинева В. М. Температурно-кінетичний метод дослідження впливу величини гетероциклу на протикорозійну активність конденсованих систем / В.М. Челябинева, Н. В. Смикун, І. М. Курмакова // Вісник Черніг. держ. технол. ун-ту: зб. статей, 1995. – № 2. – С. 103-112.
5. Курмакова И. Н. Ингибирующее и биоцидное действие бромидов полиметиленимидазо-линия / И. Н. Курмакова, С. В. Приходько, Н. В. Смыкун // Защита металлов. – 2003. –Т. 39. – № 4. – С. 399-402.
6. Четвертинні солі імідазопіридинію як синергічні добавки в захисні композиції на вторинній сировині / В. Г. Старчак, В. М. Челябинева, В. А. Чумаков [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 4. – С. 51-55.
7. Курмакова И. Н. Ингибирующее действие бромида имидазоазепиния при кислотном травлении стали / И. Н. Курмакова, А. А. Королев, О. И. Сизая // Вісник Черніг. держ. технол. ун-ту: зб. статей. – 2011. – № 3 (51). – С.106-111.
8. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1969. – 512 с.