

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT EUGENOL VÀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA CHÚNG

Đến Tòa soạn 12-01-2007

PHẠM VĂN HOAN¹, LÊ XUÂN QUẾ²

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

*Four derivatives of eugenol, the ethereal oil extracted from *Huong nhu* essential oil (Clove oil), have been synthesized and characterized, essentially the chemical composition and molecular structure. The corrosion inhibition ability of these derivatives has been studied by using electrochemical potentiostatic technique (PS) in order to determine open circuit potential, an important thermodynamic corrosion parameter. All four derivatives have manifested strong corrosion inhibition, from which eugenoxiacetic acid (M1), and 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenoxyacetylhydrazine (M2) are the best inhibitors.*

I - GIỚI THIỆU

Eugenol là một cấu tử chiếm tỷ lệ cao nhất trong thành phần của tinh dầu hương nhu được chiết ra từ cây hương nhu. Đây là loại cây tinh dầu có giá trị cao do tinh dầu của nó có nhiều ứng dụng trong thực tiễn, trong đời sống, sản xuất và y học. Do có nhiều ứng dụng nên các dẫn xuất của eugenol đã được tổng hợp rộng rãi [1 - 4].

Dẫn xuất của nhiều hợp chất hữu cơ có khả năng ức chế ăn mòn kim loại khá cao, ví dụ như dẫn xuất của azometin [5, 6], anilin, phenol [11, 12]. Hiệu suất ức chế của nhiều dẫn xuất tổng hợp được có thể đạt đến trên 75% [11, 12].

Ăn mòn kim loại hàng năm gây thiệt hại 2 - 3% tổng thu nhập quốc dân, gây thiệt hại lớn cho các quốc gia [9]. Vì vậy nghiên cứu bảo vệ kim loại luôn được sự quan tâm. Trong số các phương pháp bảo vệ chống lại ăn mòn, phương pháp sử dụng ức chế có vị trí hết sức quan trọng [13, 14]. Phương pháp này có nhiều ưu điểm

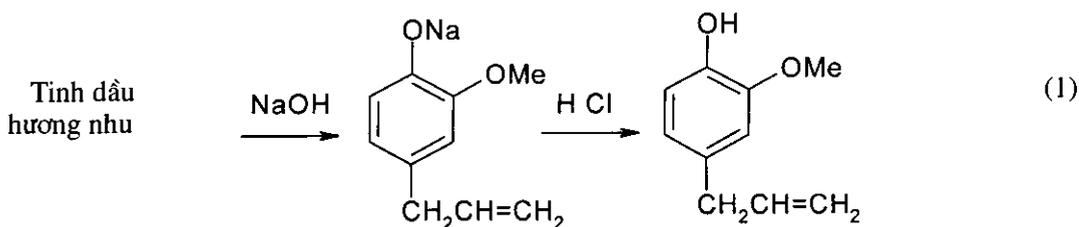
như chi phí thấp, hiệu quả cao, dễ dàng trong sử dụng nên rất được quan tâm nghiên cứu [5 - 14].

Riêng đối với ăn mòn kim loại trong môi trường có nồng độ OH⁻ cao (pH đến trên 12), chất ức chế được tập trung nghiên cứu chủ yếu cho chống ăn mòn cốt thép trong bê tông ở vùng biển [9, 10]. Nghiên cứu ức chế ăn mòn trong môi trường kiềm sẽ góp phần định hướng ứng dụng cho bảo vệ cốt thép bê tông trong công trình xây dựng ven biển ở nước ta. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu tổng hợp một số dẫn xuất của eugenol, bắt đầu từ hợp chất đơn giản axit eugenoxiacetic, và khả năng ứng dụng chúng làm chất ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường kiềm.

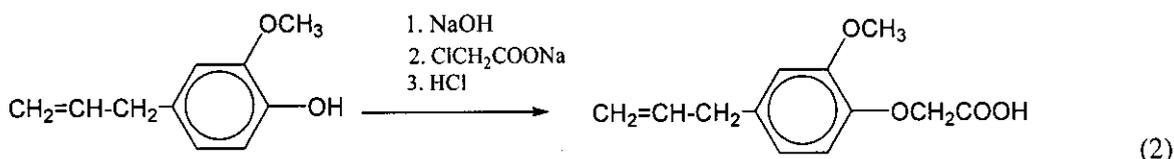
II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Tổng hợp dẫn xuất của eugenol

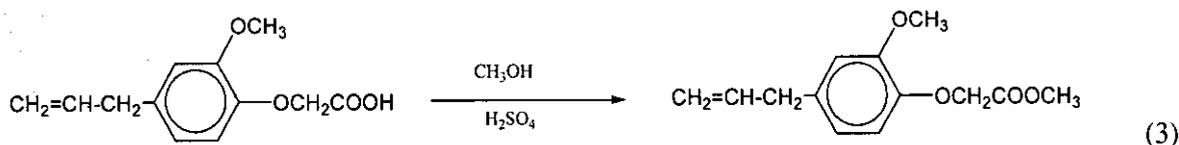
a) Việc chiết tách eugenol từ tinh dầu hương nhu được thực hiện theo sơ đồ:



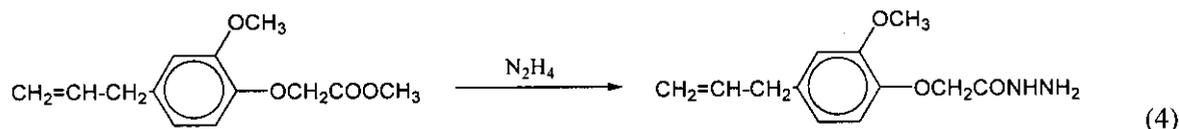
b) Tổng hợp axit eugenoxiactic (kí hiệu M1) được thực hiện theo sơ đồ phản ứng:



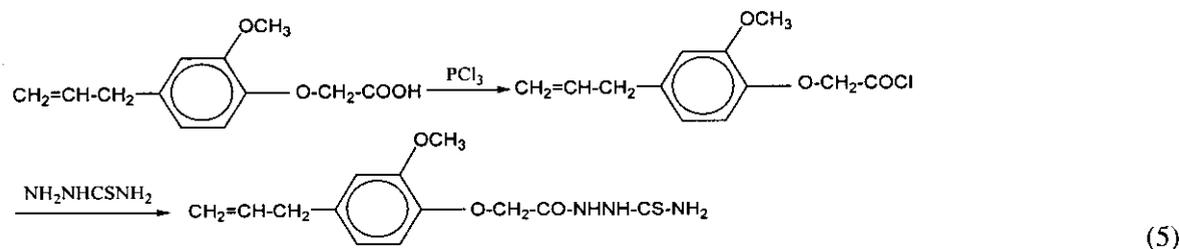
c) Tổng hợp 2-metoxi-4-(2-propenyl)phenoxiethylhidrazin (M2) được thực hiện theo hai bước. Trước hết tổng hợp metyl eugenoxiacetat (kí hiệu là chất trung gian E), theo sơ đồ phản ứng:



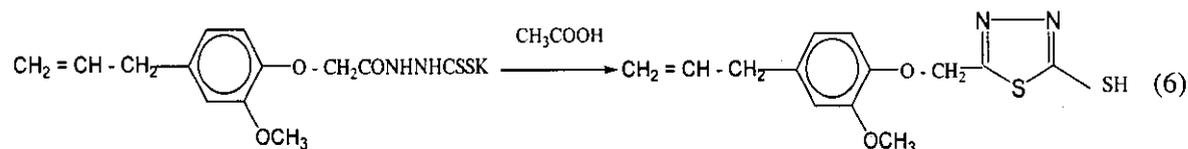
Từ đó tổng hợp M2 theo sơ đồ phản ứng:



d) Dẫn xuất N⁴-eugenoxiethyl-2-thiosemicacbazit (M3) được tổng hợp theo nhiều cách khác nhau. Phương pháp đi từ axit eugenoxiactic có sơ đồ như sau:



e) Tổng hợp 5-eugenoximetylen-2-mecapto-1,3,4-thiadiazol (kí hiệu M4) được thực hiện theo sơ đồ phản ứng sau:



2. Nghiên cứu ức chế ăn mòn

Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất tổng hợp được trên đây được đánh giá bằng phương pháp điện hoá, như đo điện thế ăn mòn E_{cor} (còn gọi là điện thế mạch hở E_0), đo phân cực bằng phương pháp potentiostatic PS (điện thế phân cực không đổi). Thiết bị đo là hệ máy potentiostat AUTOLAP 30 bao gồm máy potentiostat tạo thế hoặc dòng phân cực, máy tính kết nối trực tiếp, phần mềm chuyên dụng tương ứng (GPES) để điều khiển hệ đo và phân tích số liệu thực nghiệm.

Môi trường điện ly là dung dịch NaOH 0,1 M có ion xâm thực điển hình Cl^- (sử dụng muối NaCl) với nồng độ 5%. Môi trường này mô phỏng theo môi trường trong bê tông nhiễm mặn thường gặp trong các công trình vùng biển, có pH cao trên 12 và nồng độ chất xâm thực muối biển tích tụ đến trên 3%. Kim loại được sử dụng làm mẫu nghiên cứu là thép xây dựng thông dụng CT3 được sản xuất tại Thái Nguyên TISCO theo tiêu chuẩn GOST 001-2001, TCVN 1656-75 (có thành phần % là C 0,16; Mn 0,62; Si 0,15; P 0,010; S 0,042) được gia công thành thanh hình trụ có thiết diện là 1 cm^2 , từ đó chế tạo điện cực đo với lớp cách điện bao bọc là epoxy. Trước khi đo, điện cực được mài bóng bằng giấy nhám thường đến loại kí hiệu 1000, sau đó rửa sạch bằng nước cất và tráng cồn.

Hệ đo là hệ ba điện cực, điện cực so sánh là calomen bão hoà với cấu nối là NaOH 0,1 N hoặc KNO_3 , điện cực đối là Pt, và điện cực làm việc là mẫu thép nghiên cứu.

Các hóa chất thí nghiệm đều có độ tinh khiết PA, sản xuất tại Trung Quốc, pha chế dung dịch bằng nước cất. Các thí nghiệm đều được thực hiện tại nhiệt độ phòng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả tổng hợp dẫn xuất eugenol

Đã tổng hợp được 4 dẫn xuất của eugenol là

1. Axit eugenoxiaxetic, kí hiệu là M1
2. 2-metoxi-4-(2-propenyl)phenoxiaxetylhidrazin, kí hiệu là M2
3. N^4 - eugenoxiaxetyl-2- thiosemicacbazit,

kí hiệu là M3;

4. 5-eugenoximetylen-2-mecapto-1,3,4-thiadiazol, kí hiệu là M4.

Các dẫn xuất sau khi tổng hợp được tinh chế đến nhiệt độ nóng chảy không đổi. Cấu trúc phân tử được xác nhận nhờ việc phân tích phổ IR, NMR [4].

2. Khả năng ức chế ăn mòn của 4 dẫn xuất

Điện thế ăn mòn của thép xây dựng trong dung dịch kiềm NaOH 0,1 N có 5% NaCl khi có ức chế và không có ức chế được đo trong thời gian thấp nhất là 30 phút cho đến khi ổn định. Điện thế ăn mòn ổn định của các mẫu được giới thiệu trong bảng 1.

Kết quả cho thấy điện thế ăn mòn của bốn mẫu chất nghiên cứu M1 + M4 đều tăng về phía dương hơn so với không có chất ức chế, chứng tỏ có hiện tượng hạn chế hấp phụ của ion Cl^- lên bề mặt thép, làm giảm tác động hoạt hóa điện cực gây ăn mòn của ion này [9, 10]. E_{cor} của M1 dương hơn các mẫu khác, nên về mặt nhiệt động học [10], M1 có khả năng ức chế cao nhất.

Phương pháp phân cực thế tĩnh PS được áp dụng để nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất tổng hợp được. Đường cong phân cực thế tĩnh dòng hoà tan theo thời gian phân cực ($J - t$) của M1 được giới thiệu trong hình 1. Mật độ dòng J ổn định sau 100 - 120s phân cực. Giá trị dòng hoà tan ổn định (J_{st}) được lấy làm thước đo khả năng ức chế của các dẫn xuất eugenol.

Tương tự như mẫu M1, đo phân cực thế tĩnh (PS) của các mẫu M2, M3 và M4 được thực hiện, xác lập sự phụ thuộc của J_{st} vào thế phân cực. Kết quả được giới thiệu trong hình 3 với thang đo logarit cho J_{st} và thế phân cực được chuẩn theo E_{cor} đối với tất cả các mẫu ($\Delta E = E = E_{cor}$). Đồ thị $\log J_{st} - \Delta E$ có dạng gần với đường tuyến tính tương đối phù hợp với công thức Tafel, cho kết quả hợp lý để đánh giá so sánh khả năng ức chế ăn mòn của các mẫu [15].

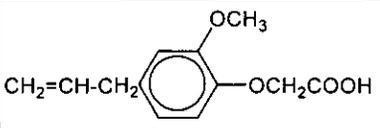
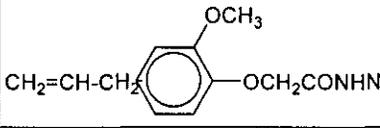
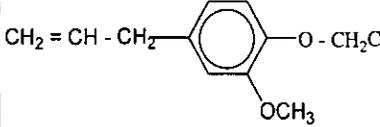
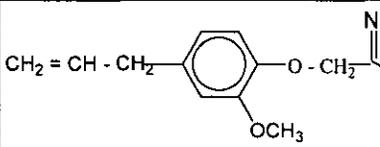
Kết quả giới thiệu trong hình 2 cho thấy, M1 và M2 ức chế ăn mòn tốt nhất trong toàn bộ khoảng đo phân cực. Hiệu suất ức chế được tính theo công thức sau:

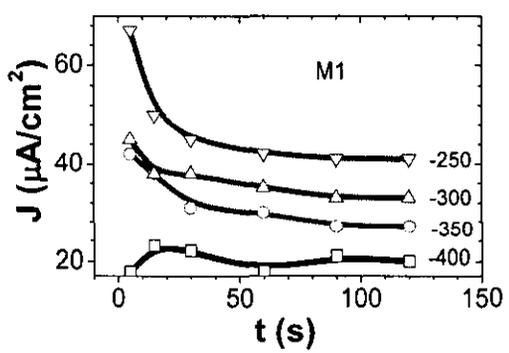
$$H = \frac{|J_{M_0} - J_{M_i}|}{J_{M_0}} 100\%$$

Trong đó J_{M_0} là mật độ dòng hoà tan không có

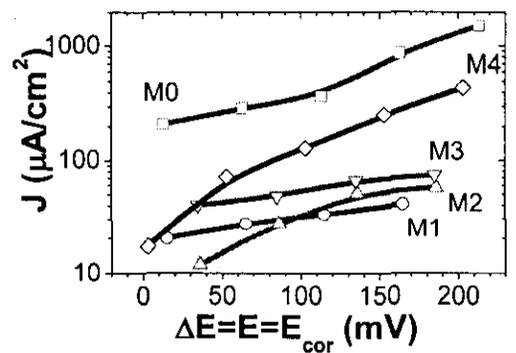
ức chế, J_{M_i} có ức chế M_i ($i=1-4$). Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn H của các mẫu $M1-M4$ được trình bày trong hình 3.

Bảng 1: Điện thế ăn mòn E_{corr} của thép xây dựng trong dung dịch NaOH 0,1M + NaCl 5% có (M1 - M4) và không có chất ức chế (M0)

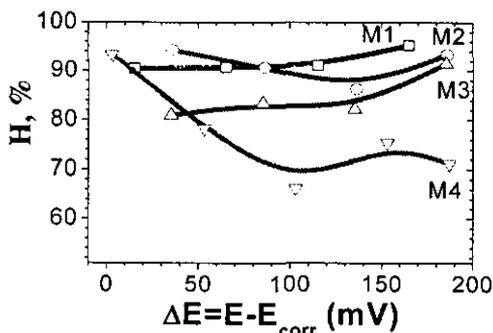
STT	Mẫu	Chất ức chế	E_{cor} mV/SCE	$\Delta E = E_{corM_i} - E_{corM_0}$
1	M0	Không có chất ức chế	-556	0
2	M1		-415	141
3	M2		-513	43
4	M3		-485	71
5	M4		-533	23



Hình 1: Đường phân cực $J - t$ tại các điện thế phân cực anốt khác nhau (ghi trên đồ thị), chất ức chế M1, $E_{corr} = -415$ mV



Hình 2: Đường phân cực $\log J_{st} - \Delta E$ của thép xây dựng trong NaOH 0,1N+NaCl Có (M1-M4) và không có ức chế (M0)



Hình 3: Hiệu suất ức chế H (%) phụ thuộc vào điện thế phân cực ΔE

Từ kết quả trên ta thấy hiệu suất ức chế cao nhất đạt được với dẫn xuất M1 và M2, có thể sắp xếp khả năng ức chế theo thứ tự so sánh: M1 = M2 > M3 >> M4.

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 4 dẫn xuất của eugenol là axit eugenoxiaxetic (M1), eugenoxiaxetylhidrazin (M2); 4-N-eugenoxiaxetylthiosemicacbazit (M3) và 5-eugeno-ximetylen-2-mecapto-1,3,4-thiadiazol (M4). Các chất dẫn xuất được tổng hợp với hiệu suất đạt trên 45%, đều được tinh chế với độ kết tinh cao, có các phổ hồng ngoại và cộng hưởng từ đặc trưng.

Nghiên cứu ức chế bằng phương pháp phân cực áp thế không đổi (PS) cho thấy các dẫn xuất này đều có khả năng ức chế ăn mòn thép xây dựng trong môi trường kiềm NaOH 0,1 N có ion Cl⁻ (NaCl 5%) đến trên 70%. Đặc biệt dẫn xuất M1 và M2 có khả năng ức chế ăn mòn cao nhất, làm giảm đến 90% tốc độ hoà tan anot.

Công trình được hỗ trợ bởi Chương trình nghiên cứu cơ bản, mã số 501306.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Tông, Nguyễn Tiến Công, Nguyễn Hữu Đình. Tạp chí Hóa học, T. 34 (2), Tr. 25 - 29 (1996).
2. Phạm Văn Hoan. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội (2002).
3. Nguyễn Hữu Đình, Nguyễn Văn Tông, Phạm Văn Hoan, Nghiêm Xuân Trường. Tạp chí Hóa học, T. 36 (4), Tr. 28 - 31 (1998).
4. Phạm Văn Hoan, Nguyễn Văn Tông, Hoàng Thị Tuyết Lan, Nguyễn Hữu Đình. Tạp chí Hóa học, T. 38 (3), Tr. 26 - 31 (2001).
5. Nguyễn Văn Ngọc. Luận án tiến sĩ Hóa học, Hà Nội, Tr. 12 - 16 (2000).
6. Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Mạnh Cường, Nguyễn Việt Thắng. Tuyển tập các công trình HN KH và CN Hữu cơ Toàn quốc lần 2. Hà Nội 12-2001. Tr. 6-9.
7. Dang Nhu Tai, Nguyen Dinh Thanh, Trinh Thi Minh Nguyet. Vietnamese Journal of Chemistry, Vol. 44 (5), P. 638 - 641 (2006).
8. Dang Nhu Tai, Nguyen Dinh Thanh, Trinh Thi Minh Nguyet. Vietnamese Journal of Chemistry, Vol. 44 (5), P. 660 - 664 (2006).
9. Corrosion Handbook. John Wiley and Sons (2000).
10. H. H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control, Ed. Revolucionaria, Cuba (1996).
11. Đặng Như Tại, Nguyễn Văn Ngọc, Trần Thạch Văn, Nguyễn Đình Thành, Phạm Duy Nam, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học, T. 38 (1), Tr. 48 - 52 (2000).
12. Nguyen Van Ngoc, Thai Am, Pham Duy Nam, Dang Nhu Tai, Tran Thach Van, Nguyen Dinh Thanh, Le Xuan Que. Proceeds, 11th ASIAN-PACIFIC Corr. Contr. Conf., 1-5 Nov., 1999 Ho Chi Minh City, Vietnam, Vol. 2, P. 885 - 888 and 906 - 910
13. Pham Duy Nam, Le Xuan Que. Proceeds, 11th ASIAN-PACIFIC Corr. Contr. Conf., Ho Chi Minh City, Vietnam, 1-5 Nov. 1999, Vol. 2, P. 889 - 893.
14. Dang Nhu Tai, Nguyen Dinh Thanh, Tran Dinh Phong. Book of Abstracts of the 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Hanoi 20 Oct 2003, P. 272.
15. Phạm Văn Hoan, Chu Thị Hằng, Vũ Quốc Trung, Ưông Văn Vỹ, Lê Xuân Quế. Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị toàn quốc lần thứ 2, Đà Nẵng 7-8/4/2007, Tr. 141 - 146.