

CẤU TRÚC ELECTRON VÀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT AXETOPHENON BENZOYL HIDRAZON

Đến tòa soạn 27 – 3 - 2015

Vũ Minh Tân

Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

SUMMARY

ELECTRONIC STRUCTURE AND CORROSION INHIBITORS EFFICIENCY OF SOME ACETOPHENONE BENZOYL HYDRAZONE DERIVATIVES

The corrosion of copper in 3M nitric acid solution was investigated when using some acetophenone benzoyl hydrazone derivatives as inhibitors. The structure parameters of these compounds are computed using AM1 method attached to HyperChem 7.0 software.

The computed structure parameters are combined with practical inhibition efficiency (P) to run a multi-variables regression using Statgraphic 4.0 software. Based on regression results, we draw a conclusion on the relation between electronic structure and corrosion inhibitors efficiency of some acetophenone benzoyl hydrazone derivatives.

1. MỞ ĐẦU

Hiện tượng ăn mòn kim loại đang gây thiệt hại to lớn cho nền kinh tế các nước trên thế giới [1,2]. Nó làm tổn thất một khối lượng lớn kim loại, nhưng thiệt hại còn to lớn hơn do thiết bị hỏng gây ra bởi sự ăn mòn. Phí tổn cho việc sửa chữa, thay thế các thiết bị hỏng còn lớn hơn gấp nhiều lần giá trị kim loại dùng để chế tạo ra chúng. Bởi vậy, nghiên cứu về ăn mòn và chống ăn mòn kim loại luôn là một trong các vấn đề thời sự của công nghệ hoá học. Để góp phần khắc phục hậu quả của sự ăn mòn kim loại chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc

electron của một số dẫn xuất axetophenon benzoyl hidrazon liên quan đến khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

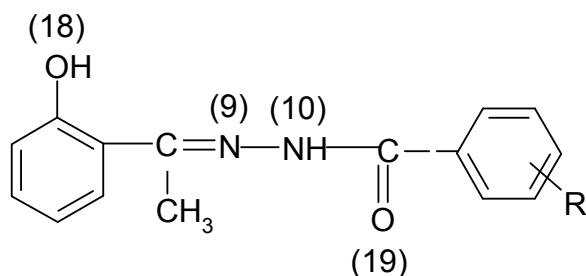
Nghiên cứu sự ăn mòn kim loại Đồng trong môi trường axit HNO_3 3M với các chất ức chế là một số dẫn xuất axetophenon benzoyl hidrazon có nồng độ 10^{-5}M .

Sử dụng phương pháp bán lượng tử AM1 trong phần mềm HyperChem 7.0 [6] để tính các thông số lượng tử của một số dẫn xuất axetophenon benzoyl hidrazon (gọi chung là hidrazon).

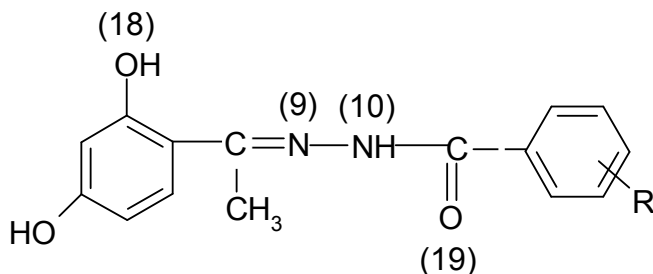
Các thông số thu được từ tính toán kết hợp với hiệu quả ức chế (P) được tiến hành theo phương pháp tổn hao khối lượng đưa vào phần mềm Statgraphic 4.0 [7] để thực hiện phép hồi quy đa biến.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

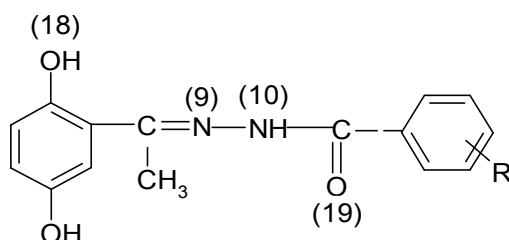
Các phân tử hidrazon mà chúng tôi tiến hành tính toán bao gồm:



Với R: 2-OH (1) .



R: 2-CH₃(2), 3-CH₃(3), 4-CH₃(4), 2-OH(5), 3-OH(6), 4-OH(7), 3-NO₂(8)



R: 2-CH₃(9), 4-CH₃(10), 3-OH(11), 4-OH(12)

Kết quả tính toán các thông số lượng tử của 12 phân tử trên được ghi ở bảng 1,2.

Bảng 1. Các giá trị năng lượng, thông số lượng tử của 12 hợp chất hidrazon

Phân tử	E _{Total} (kcal/mol)	E _H (kcal/mol)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	S (Å ²)	V (Å ³)	μ (D)
1	-80398,55	-14,75	-0,591	-8,417	397,64	791,99	6,340
2	-83995,06	-16,42	-0,557	-8,439	440,39	837,28	6,522
3	-83997,98	-16,33	-0,550	-8,457	456,23	845,91	6,778

Phân tử	E _{Total} (kcal/mol)	E _H (kcal/mol)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	S (Å ²)	V (Å ³)	μ (D)
4	-83998,19	-16,28	-0,591	-8,447	459,93	846,48	7,176
5	-87791,99	-21,36	-0,576	-8,357	413,95	813,01	7,346
6	-87795,67	-24,09	-0,670	-8,482	429,51	815,43	8,066
7	-87797,14	-24,35	-0,601	-8,469	431,26	814,68	7,781
8	-99561,26	-22,27	-1,524	-8,715	466,13	854,16	8,090
9	-83993,51	-16,47	-0,622	-8,296	437,70	837,20	6,487
10	-83996,63	-16,33	-0,655	-8,301	457,20	846,83	7,139
11	-87794,10	-24,14	-0,731	-8,329	426,78	816,26	7,912
12	-87795,58	-24,40	-0,664	-8,322	428,53	815,66	7,470

Trong đó:

E_{total}: Năng lượng tổng của phân tử (kcal/mol)

E_H: Năng lượng hydrat hoá (kcal/mol)

E_{LUMO}: Năng lượng orbital phân tử chưa bị chiếm thấp nhất (eV)

E_{HOMO}: Năng lượng orbital phân tử bị chiếm cao nhất (eV)

S: Diện tích bề mặt phân tử (Å²)

V: Thể tích phân tử (Å³)

μ: Momen lưỡng cực (D)

Bảng 2. Mật độ điện tích trên các nguyên tử và hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO₃ 3M của 12 hợp chất hidrazon

Phân tử	Z _N ⁹	Z _N ¹⁰	Z _O ¹⁸	Z _O ¹⁹	P(%)
1	-0,061	-0,313	-0,258	-0,281	59,00
2	-0,071	-0,309	-0,255	-0,318	87,85
3	-0,071	-0,306	-0,254	-0,316	87,53
4	-0,070	-0,306	-0,254	-0,316	94,00
5	-0,066	-0,313	-0,254	-0,283	86,00
6	-0,072	-0,305	-0,253	-0,309	83,38
7	-0,070	-0,306	-0,254	-0,318	90,00
8	-0,077	-0,303	-0,251	-0,303	80,78
9	-0,058	-0,308	-0,259	-0,315	87,64
10	-0,059	-0,306	-0,259	-0,314	90,87
11	-0,060	-0,305	-0,258	-0,306	82,59
12	-0,058	-0,306	-0,258	-0,315	85,50

Trong đó: Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} là mật độ điện tích trên các nguyên tử nitơ ở vị trí 9, 10 và oxi ở vị trí 18, 19 tương ứng; P(%) là hiệu quả ức chế ăn mòn khảo sát theo phương pháp tổn hao khối lượng.

3.1. Thiết lập phương trình hồi qui tuyến tính biểu diễn mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số hidrazon.

Các nghiên cứu gần đây [1,3,4,5] cho thấy trong số các thông số cấu trúc của phân tử hydrazon thì các tham số: E_{LUMO} , E_{HOMO} , mật độ điện tích trên các trung tâm hấp phụ -NH, =N-, -OH, -CO ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong môi trường HNO_3 3M. Do đó chúng tôi sử dụng các đại lượng này làm cơ sở để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của các hidrazon, đồng thời khảo sát sự ảnh hưởng của một số yếu tố khác như S, V, E_H , E_{Total} , μ .

Mối quan hệ giữa các thông số cấu trúc phân tử hidrazon tính toán lí thuyết bằng phần mềm HyperChem 7.0 và khả năng ức chế ăn mòn kim loại đồng trong axit HNO_3 3M được thực hiện bằng thuật toán hồi qui tuyến tính.

Hàm hồi qui đa biến giữa hiệu quả bảo vệ với các thông số cấu trúc có dạng:

$$P_{LT} = \sum a_i x_i + \text{const}$$

Trong đó:

P_{LT} : Hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế ăn mòn kim loại theo lí thuyết

a_i : Hệ số hồi qui của phương trình

x_i : Các tham số tác động đến P_{LT}

Sử dụng phần mềm Stagraphic 4.0 để thiết lập phương trình hồi qui biểu diễn mối quan hệ thực nghiệm giữa cấu trúc phân tử của các hợp chất ức chế hidrazon và khả

năng ức chế ăn mòn đồng trong dung dịch HNO_3 3M.

Mục đích của việc hồi qui là tìm ra phương trình hồi qui cho kết quả tính hiệu quả ức chế ăn mòn (P_{LT}) sát với kết quả xác định hiệu quả ức chế ăn mòn bằng thực nghiệm (P_{TN}) nhất, đồng thời qua phương trình này phản ánh được mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hiệu quả bảo vệ của các hợp chất hidrazon.

Phương trình hồi qui sự phụ thuộc của hiệu quả bảo vệ (P) vào các thông số cấu trúc khác nhau có các dạng sau:

3.1.1. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , V, E_{Total}

$$P = 5,9558E_{LUMO} + 77,4360E_{HOMO} + 250,5047Z_N^9 - 275,2860Z_N^{10} + 3166,2050Z_O^{18} - 359,2350Z_O^{19} + 0,2057V - 0,00075E_{Total} + 1135,7050 \quad (1)$$

Với hệ số tương quan $R^2 = 0,9574$

3.1.2. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , V , E_H

$$P = 7,8001E_{LUMO} + 43,5244E_{HOMO} + 382,4959Z_N^9 - 812,8210Z_N^{10} + 2430,7030Z_O^{18} - 274,7750Z_O^{19} + 0,4033V - 1,1058E_H + 412,9505 \quad (2)$$

$R^2 = 0,9596$

3.1.3. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , μ , E_{Total}

$$P = -53,5829E_{LUMO} + 173,3181E_{HOMO} + 248,7754Z_N^9 - 2425,5900Z_N^{10} + 6660,6470Z_O^{18} - 977,4690Z_O^{19} + 9,8441\mu - 0,00281E_{Total} + 2349,6410 \quad (3)$$

$R^2 = 0,9672$

3.1.4. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , S , E_{Total}

$$P = 9,4563E_{LUMO} + 79,4528E_{HOMO} - 40,3394Z_N^9 - 758,9590Z_N^{10} + 2229,5150Z_O^{18} - 323,5880Z_O^{19} + 0,2588S - 0,00109E_{Total} + 786,7190 \quad (4)$$

$$R^2 = 0,9700$$

3.1.5. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , S , E_H

$$P = -3,0434E_{LUMO} + 76,2339E_{HOMO} - 158,8870Z_N^9 - 1673,5300Z_N^{10} + 1897,0220Z_O^{18} - 321,4970Z_O^{19} + 0,4066S - 1,0343E_H + 387,4551 \quad (5)$$

$$R^2 = 0,9751$$

3.1.6. Hiệu quả bảo vệ phụ thuộc vào 8 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , Z_N^9 , Z_N^{10} , Z_O^{18} , Z_O^{19} , S , V

$$P = -30,7649E_{LUMO} + 160,2663E_{HOMO} - 722,5380Z_N^9 - 1972,5100Z_N^{10} + 3224,8850Z_O^{18} - 537,0090Z_O^{19} + 0,7057S - 0,5433V + 1559,1430 \quad (6)$$

$$R^2 = 0,9810$$

Bảng 3. Các giá trị P_{LT} và P_{TN} tính theo phương trình hồi qui (1) – (6)

Phân tử	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)	
	P_{TN}	P_{LT}	P_{TN}	P_{LT}	P_{TN}	P_{LT}	P_{TN}	P_{LT}	P_{TN}	P_{LT}	P_{TN}	P_{LT}
1	59,00	58,57	59,00	58,89	59,00	59,24	59,00	58,65	59,00	58,95	59,00	59,04
2	87,85	88,26	87,85	88,69	87,85	89,25	87,85	88,24	87,85	88,76	87,85	88,91
3	87,53	90,31	87,53	90,78	87,53	85,69	87,53	90,28	87,53	89,94	87,53	88,53
4	94,00	91,21	94,00	91,46	94,00	93,79	94,00	91,61	94,00	92,12	94,00	92,98
5	86,00	85,30	86,00	85,76	86,00	85,31	86,00	85,61	86,00	85,97	86,00	85,87
6	83,38	84,36	83,38	84,36	83,38	86,94	83,38	83,63	83,38	83,70	83,38	84,14
7	90,00	86,47	90,00	87,07	90,00	87,75	90,00	87,13	90,00	87,81	90,00	87,88
8	80,78	80,40	80,78	80,84	80,78	80,54	80,78	80,54	80,78	80,85	80,78	80,76
9	87,64	88,17	87,64	88,04	87,64	88,41	87,64	87,11	87,64	86,52	87,64	86,10
10	90,87	88,41	90,87	89,01	90,87	89,64	90,87	89,65	90,87	90,51	90,87	91,08
11	82,59	82,11	82,59	82,55	82,59	81,97	82,59	81,90	82,59	82,13	82,59	81,75
12	85,50	86,94	85,50	87,47	85,50	86,95	85,50	87,13	85,50	87,69	85,50	87,73

Từ các phương trình hồi qui và bảng trên cho thấy:

Các phương trình hồi qui thu được đều có hệ số tương quan (R^2) nằm trong khoảng đáng tin cậy (0,9574÷ 0,9810). Điều đó chứng tỏ các yếu tố trên đều có ảnh hưởng đến khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các chất nghiên cứu, tuy nhiên mức độ ảnh hưởng của các yếu tố là khác nhau.

Khi thay các thông số lượng tử tính được từ phần mềm HyperChem 7.0 vào các phương trình hồi qui chúng tôi nhận thấy phương trình hồi qui (6) có hệ số tương quan $R^2 = 0,9810$ cho các giá trị hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế tính theo lý thuyết (P_{LT}) sát với các giá trị hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế ăn mòn theo thực nghiệm (P_{TN}) nhất. Kết quả này được thể hiện ở bảng 3. Điều này cũng chứng tỏ phương trình hồi qui có hệ số tương quan R^2 càng lớn càng cho kết quả sát với thực nghiệm.

Trong quá trình sàng lọc biến (yếu tố) để thực hiện phép hồi qui chúng tôi nhận thấy các yếu tố E_{LUMO} , E_{HOMO} , mật độ điện tích trên các tâm hấp phụ nitơ và oxi, diện tích, thể tích phân tử có tác dụng làm tăng hệ số tương quan (R^2) nhiều hơn so với các yếu tố khác. Điều đó chứng tỏ các thông số lượng tử này có ảnh hưởng quyết định đến khả năng ức chế ăn mòn của các hidrazon.

Sự ảnh hưởng của E_{LUMO} , E_{HOMO} thể hiện thông qua hiệu $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, hiệu này càng nhỏ phân tử càng dễ chuyển lên trạng thái kích thích, ở trạng thái này phân tử dễ tham gia các loại phản ứng nói chung và hấp phụ lên bề mặt kim loại nói riêng; điện tích trên các nguyên tử nitơ và oxi càng lớn khả năng hấp phụ của phân tử lên

các tâm hoạt động của bề mặt kim loại càng mạnh, diện tích, thể tích phân tử càng lớn làm cho khả năng che phủ bề mặt kim loại cũng lớn hơn khi phân tử hấp phụ lên bề mặt kim loại. Do đó càng làm tăng khả năng ức chế ăn mòn của các hidrazon.

Từ những kết quả trên chúng tôi thấy rằng, trong môi trường ăn mòn các hidrazon đã hấp phụ lên bề mặt kim loại bằng cơ chế hấp phụ vật lý và hoá học. Hấp phụ vật lý là kết quả lực hấp dẫn tĩnh điện giữa các phân tử hidrazon phân cực và bề mặt kim loại mang điện. Hấp phụ hoá học là sự chia sẻ, chuyển giao điện tích của phân tử chất ức chế cho bề mặt kim loại và hình thành liên kết phối trí giữa các trung tâm hấp phụ -NH-, =N-, -CO, -OH của các hidrazon với các obitan d trống của Đồng.

3.2. Ảnh hưởng của bản chất và vị trí nhóm thế đối với hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại của các hidrazon

Từ kết quả xác định khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các phân tử cho thấy phân tử (8) có hiệu quả bảo vệ thấp hơn. Vì đây là chất ức chế hidrazon có chứa nhóm thế nitro. Nhóm thế này có khả năng hút electron mạnh nên đã làm giảm mật độ điện tích trên các trung tâm hấp phụ là các nguyên tử (N, O). Điều đó làm ảnh hưởng đến hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế này. Đối với phân tử (1), mặc dù là chất ức chế có chứa nhóm thế hiđroxi nhưng hiệu quả ức chế vẫn thấp hơn so với các chất khác trong dãy nghiên cứu. Kết quả tính toán hoá lượng tử cho thấy chất này có diện tích, thể tích phân tử nhỏ hơn, do vậy sự che phủ khi phân tử hấp phụ lên bề mặt kim loại đồng cũng nhỏ hơn so với các chất khác.

10 phân tử còn lại đều là những chất ức chế có khả năng ức chế ăn mòn Đồng cao. Các chất này đều chứa nhóm thế metyl và hidroxyl, là những nhóm thế có hiệu ứng +I, +C có khả năng đẩy electron mạnh làm tăng mật độ điện tích trên các nguyên tử N, O. Đây chính là các tâm hoạt động hấp phụ mạnh lên bề mặt kim loại đồng làm tăng hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế. Đặc biệt các phân tử (4), (7), (10) là các chất có hiệu quả bảo vệ lớn hơn cả. Các chất này đều chứa nhóm thế hidroxyl và metyl ở vị trí para. Vì khi các nhóm thế ở vị trí này các hiệu ứng không gian của phân tử không ngăn cản khả năng phản ứng hay hấp phụ của chất ức chế với bề mặt kim loại. Khi các nhóm thế này ở vị trí ortho hay meta thì đã bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng không gian làm phân tử có khả năng ức chế ăn mòn kim loại kém hơn.

4. KẾT LUẬN

Đã kết hợp kết quả đo khả năng ức chế ăn mòn kim loại và các thông số lượng tử tính được từ phần mềm HyperChem 7.0 để thiết lập phương trình hồi qui biểu diễn mối quan hệ định lượng giữa khả năng ức chế ăn mòn với các thông số cấu trúc của các phân tử hidrazon, trong đó phương trình (6) là phương trình hồi qui cho kết quả sát với thực nghiệm nhất ($R^2 = 0,9810$)

$$P = -30,7649E_{LUMO} + 160,2663E_{HOMO} - 722,5380Z_N^9 - 1972,5100Z_N^{10} + 3224,8850Z_O^{18} - 537,0090Z_O^{19} + 0,7057S - 0,5433V + 1559,1430$$

Từ phương trình trên cho thấy, các yếu tố ảnh hưởng nhiều lên khả năng ức chế ăn mòn kim loại là mật độ điện tích trên tâm hấp phụ N, O; năng lượng obitan phân tử chưa bị chiếm thấp nhất (E_{LUMO}); năng

lượng obitan phân tử bị chiếm cao nhất (E_{HOMO}); diện tích, thể tích phân tử.

Hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế hidrazon phụ thuộc nhiều vào mật độ điện tích trên các tâm hấp phụ trong phân tử. Với các chất có nhiều nhóm đẩy electron ($-CH_3$, $-OH$) trong phân tử thì mật độ điện tích tại các trung tâm hấp phụ càng lớn và hiệu quả bảo vệ của các chất ức chế càng cao. Hidrazon có nhóm thế $-OH$, $-CH_3$ ở vị trí para có hiệu quả bảo vệ tốt nhất. Điều này đã được giải thích bởi hiệu ứng không gian như đã nêu trên.

Các kết quả thu được là cơ sở tin cậy cho việc định hướng tổng hợp các hidrazon có hiệu suất ức chế ăn mòn kim loại cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Minh Tân, Phạm Văn Nhiêu, Từ Thị Minh Phương. (2009) Tạp chí Hoá học T.47, số 2, Tr 149 - 153.
2. Trịnh Xuân Sến. (2007) Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Tr 179 – 37.
3. Gökhan Gece, (2008) The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Corrosion science 50, pp.2981 – 2992.
4. N.Khalil, (2003) Quantum chemical approach of corrosion inhibition, Electrochimica Acta 48, pp. 2635 – 2640.
5. Jian Fang, Jie Li, (2002) Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides, Journal of molecular structure (Theochem) 593, pp.179 – 185.
6. HyperChem Release 7.0 for window, Molecular Modeling system, Hypercule.Inc (2002).
7. Statgraphics 4.0 for Dos (2000).