

NGHIÊN CỨU MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA CẤU TRÚC ELECTRON VÀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT 2-HIDROXY-4-METYLAXETOPHENON BENZOYL HIDRAZON

Đến Tòa soạn 14-7-2008

VŨ MINH TÂN¹, PHẠM VĂN NHIÊU², TỪ THỊ MINH PHƯƠNG²

¹Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG Hà Nội

ABSTRACT

Some 2-hydroxy-4-methylacetophenone benzoyl hydrazone compounds have been studied by the inhibition of copper corrosion in 3M nitric acid solution. The structure of some 2-hydroxy-4-methylacetophenone benzoyl hydrazone compounds were calculated by using the AM1 method of the quantum chemical program HyperChem 7.0. Results of the above calculation are coordinated with inhibitor efficiency (P) that is determined by experiment and both are applied to Statgraphics 4.1 software to carry out linear regression.

I - MỞ ĐẦU

Bảo vệ chống ăn mòn kim loại vốn là đề tài được quan tâm từ lâu của các nhà khoa học không chỉ trên thế giới mà còn ở Việt Nam bởi ý nghĩa thực tiễn to lớn của nó. Thực tế cho thấy thiệt hại do ăn mòn kim loại gây ra rất đáng kể. Theo các tài liệu lượng kim loại bị mất đi trực tiếp do ăn mòn chiếm khoảng 10% tổng sản lượng kim loại sản xuất ra hàng năm, còn các thiệt hại gián tiếp như giảm độ bền dẫn tới giảm năng quả, chất lượng sản phẩm chiếm 1,5 đến 2 lần lượng thiệt hại trực tiếp về trọng lượng kim loại. Đối với các nước công nghiệp phát triển nhất là các nước công nghiệp dầu khí và bờ biển dài như Việt Nam thì thiệt hại do ăn mòn kim loại gây ra là rất lớn. Để góp phần vào việc nghiên cứu các hidrazon làm chất ức chế ăn mòn, chúng tôi tiến hành: Nghiên cứu mối tương quan giữa cấu trúc electron và khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số hợp chất 2-hidroxy-4-metylaxetophenon benzoyl hidrazon.

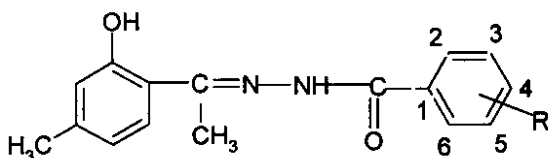
II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Ăn mòn kim loại đồng trong môi trường axit HNO_3 3 M với chất ức chế là một số hợp chất 2-hidroxy-4-metylaxetophenon benzoyl hidrazon có nồng độ 10^{-5} M được xác định bằng phương pháp trọng lượng. Hiệu quả ức chế ăn mòn P được tính theo phương trình:

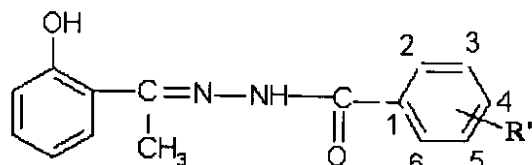
$$P = \frac{v_0 - v}{v_0} \cdot 100\%$$

Trong đó: v là tốc độ ăn mòn khi có chất ức chế ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$), v_0 là tốc độ ăn mòn khi không có chất ức chế ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$).

Cấu trúc phân tử hoá học của 10 hợp chất hidrazon:



Và



Các hợp chất ức chế tương ứng với R là 1: 2-CH₃, 2: 3-CH₃, 3: 4-CH₃, 4: 2-OH,

5: 4-OH, 6: H và R' là 7: 3-Cl, 8: 3-OH, 9: 3-CH₃, 10: 3-NH₂.

Căn cứ vào cấu trúc của các hợp chất trên bằng các phương pháp bán lượng tử AM1 trong phần mềm HyperChem 7.0[3,6] có thể tính được

các giá trị năng lượng và thông số cấu trúc cho 10 hợp chất ức chế hidrazon.

Mối quan hệ giữa hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO₃ với các thông số cấu trúc phân tử của 10 chất ức chế hidrazon được xác định bằng phương pháp hồi qui đa biến nhờ phần mềm Stagraphic 4.1 [7].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các giá trị năng lượng và thông số cấu trúc đã tính được từ phần mềm HyperChem 7.0 cho 10 hợp chất ức chế hidrazon và hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Các giá trị năng lượng, thông số cấu trúc và hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO₃ 3M của 10 hợp chất ức chế hidrazon

Phân tử	E _{LUMO} , eV	E _{HOMO} , eV	E _{Total} , kcal/mol	E _B , kcal/mol	μ, D	S, Å ²	P _{TN} , %
1	-0,2672	-8,7453	-80201,69	-4192,26	5,454	470,98	83,71
2	-0,3668	-8,2957	-80193,56	-4184,14	5,400	482,73	82,59
3	-0,4045	-8,2832	-80193,82	-4184,39	5,880	487,08	87,85
4	-0,5699	-8,3318	-83993,05	-4005,78	6,031	440,75	89,73
5	-0,5933	-8,4367	-83998,44	-4011,18	6,344	457,76	90,89
6	-0,5885	-8,4359	-76604,56	-3906,88	5,540	443,22	59,65
7	-0,8621	-8,6116	-81313,44	-3607,04	6,195	434,17	63,00
8	-0,7107	-8,5554	-80403,02	-3727,49	6,032	413,17	66,00
9	-0,5613	-8,5146	-76604,54	-3906,86	6,432	439,90	69,00
10	-0,3221	-8,8817	-78110,69	-3794,22	6,133	403,36	70,00

Trong đó:

E_{LUMO} là năng lượng orbital; E_{HOMO} là năng lượng orbital phân tử bị chiếm cao nhất (eV);

E_{Total} là năng lượng tổng của phân tử (kcal/mol) phân tử chưa bị chiếm thấp nhất (eV);

E_B là năng lượng liên kết (kcal/mol); S là diện tích bề mặt phân tử (Å²);

μ là momen lưỡng cực (D); P_{TN}% là hiệu quả ức chế ăn mòn khảo sát theo phương pháp trọng lượng.

Tương tự, các giá trị mật độ điện tích và hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO₃ được trình bày tại bảng 2.

Các tài liệu gần đây [1, 4, 5] cho thấy trong số các thông số cấu trúc của phân tử hidrazon thì các tham số: E_{LUMO}, E_{HOMO}, mật độ điện tích trên các trung tâm hấp phụ -NH, =N-, -OH, ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong môi trường HNO₃ 3 M.

Mối quan hệ giữa các thông số cấu trúc

phân tử hidrazon tính toán lý thuyết bằng HyperChem và khả năng ức chế ăn mòn kim loại đồng trong axit HNO₃ 3 M bằng thuật toán hồi qui tuyến tính.

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

$$P_{LT} = \sum a_i x_i$$

Trong đó:

P_{LT} là hiệu quả ức chế ăn mòn theo lý thuyết

a_i là hệ số hồi qui của phương trình

x_i là các tham số tác động đến P_{LT} .

Sử dụng phần mềm Statgraphic 4.1 để thiết

lập phương trình hồi qui biểu diễn mối quan hệ thực nghiệm giữa cấu trúc phân tử và khả năng ức chế ăn mòn đồng trong dung dịch HNO_3 3 M.

Bảng 2: Mật độ điện tích trên các nguyên tử và hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO_3 3M của 10 hợp chất ức chế hidrazon

Phân tử	Z_N^a	Z_N^b	Z_O^a	Z_O^b	$P_{TN}\%$
1	-0,3216	-0,0244	-0,2530	-0,2920	83,71
2	-0,3051	-0,0664	-0,2070	-0,3160	82,59
3	-0,3057	-0,0665	-0,2589	-0,3160	87,85
4	-0,3126	-0,0616	-0,2056	-0,2810	89,73
5	-0,3052	-0,0668	-0,2590	-0,3160	90,89
6	-0,3053	-0,0669	-0,2589	-0,3150	59,65
7	-0,3043	-0,0680	-0,2575	-0,3060	63,00
8	-0,3020	-0,0630	-0,2560	-0,3040	66,00
9	-0,3050	-0,0660	-0,2580	-0,3150	69,00
10	-0,3210	-0,0850	-0,2520	-0,2950	70,00

Trong đó:

Z_N^a là mật độ điện tích trên nguyên tử N (-NH); Z_N^b là mật độ điện tích trên nguyên tử N (-N=C-).

Z_O^a là mật độ điện tích trên nguyên tử O (-OH); Z_O^b là mật độ điện tích trên nguyên tử O (O=C-).

$P_{TN}\%$ là hiệu quả ức chế ăn mòn khảo sát theo phương pháp trọng lượng.

Phương trình hồi qui sự phụ thuộc P vào 7 thông số cấu trúc khác nhau có các dạng sau:

1. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_{Total} , S, E_B , Z_N^a , Z_O^a

$$P = 40,395696E_{LUMO} + 43,594696E_{HOMO} - 0,004019E_{Total} - 0,213235S - 0,035499E_B - 425,24882Z_N^a - 205,791469Z_O^a - 83,169405 \quad (1)$$

Với hệ số tương quan $R^2 = 0,9296$.

2. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_{Total} , E_B , S, Z_O^a , μ

$$P = 3,901929E_{LUMO} - 8,001822E_{HOMO} - 0,000059E_{Total} - 0,151839S + 30,209372\mu + 121,277049Z_O^a - 0,090452E_B - 431,386438 \quad (2)$$

Với $R^2 = 0,7025$.

3. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: E_{HOMO} , E_B , E_{Total} , S, Z_O^b , μ , Z_N^b

$$P = 5,571756E_{HOMO} + 0,000049E_{Total} - 0,098355E_B + 44,500724Z_N^b - 0,523831Z_O^b - 0,159259S + 26,877627\mu - 439,634121 \quad (3)$$

Với $R^2 = 0,7202$.

4. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_B , E_{Total} , Z_N^a , Z_N^b , Z_O^a

$$P = -4,289008E_{LUMO} - 5,230063E_{HOMO} - 0,002987E_{Total} - 0,0516738E_B - 211,030777Z_N^a - 198,615284Z_N^b - 51,285414Z_O^a - 504,556372 \quad (4)$$

Với $R^2 = 0,9584$.

5. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_B , E_{Total} , S, Z_N^b , Z_O^a

$$P = -20,744308E_{LUMO} - 19,09207E_{HOMO} - 0,002892E_{Total} - 0,0841E_B - 0,108333S - 241,717579Z_N^b - 33,045254Z_O^a - 636,332465 \quad (5)$$

Với $R^2 = 0,9641$.

6. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_{HOMO}, E_{Total}, Z_N^a, Z_O^a, Z_N^b, Z_O^b$

$$P = 42,052895E_{LUMO} + 26,856031E_{HOMO} - 0,003556E_{Total} - 210,423891Z_N^a - 0,188837Z_N^b - 111,542359Z_O^a - 16,9334Z_O^b - 55,860311$$
 (6)

Với $R^2 = 0,9486$.

7. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_{HOMO}, E_B, Z_N^a, Z_N^b, Z_O^a, Z_O^b$

$$P = -158,571408E_{LUMO} - 170,384896E_{HOMO} - 0,299781E_B + 2665,305065Z_N^a - 1261,17245Z_N^b - 29,162839Z_O^a + 1406,954783Z_O^b - 1475,797346$$
 (7)

Với $R^2 = 0,9915$.

8. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_{HOMO}, E_B, E_{Total}, Z_N^b, Z_O^a, Z_O^b$

$$P = -34,642435E_{LUMO} - 25,711866E_{HOMO} - 0,09164E_B - 0,002384E_{Total} - 381,576276Z_N^b - 65,25714Z_O^a + 223,660318Z_O^b - 687,205411$$
 (8)

Với $R^2 = 0,9676$.

9. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_{HOMO}, E_B, E_{Total}, Z_N^b, S, Z_O^b$

$$P = -54,129572E_{LUMO} - 39,037687E_{HOMO} - 0,118166E_B - 0,002231E_{Total} - 0,076305S + 136,015199Z_O^b - 410,614223Z_N^b - 880,545818$$
 (9)

Với $R^2 = 0,9666$.

10. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_B, E_{Total}, Z_N^a, Z_N^b, Z_O^a, Z_O^b$

$$P = 7,550693E_{LUMO} - 0,047205E_B - 0,002942E_{Total} + 92,022483Z_N^a - 109,014549Z_O^a + 191,580834Z_O^b - 202,282124Z_N^b - 294,946369$$
 (10)

Với $R^2 = 0,963$.

11. Hiệu quả ức chế phụ thuộc 7 yếu tố: $E_{LUMO}, E_{HOMO}, E_B, E_{Total}, Z_N^a, Z_N^b, Z_O^b$

$$P = -137,9963393E_{LUMO} - 151,021043E_{HOMO} - 0,265966E_B - 0,00048E_{Total} + 2289,569489Z_N^a + 1177,954424Z_O^b - 1108,964136Z_N^b - 1374,204388$$
 (11)

Với $R^2 = 0,9918$.

Hiệu quả ức chế ăn mòn đồng trong HNO_3 3M được xác định bằng thực nghiệm (P_{TN}) và tính toán lí thuyết (P_{LT}) ứng với các phương trình (1) – (11) được đưa vào bảng 3.

Bảng 3: Các giá trị P_{TN} và P_{LT} tính theo các phương trình (1) – (11)

Phân tử	P_{TN}	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
		P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}	P_{LT}
1	83,71	84,34	84,05	83,25	84,21	83,92	84,08	83,56	82,80	83,99	83,87	83,66
2	82,59	80,89	81,49	79,78	84,34	84,06	83,75	82,15	81,58	83,94	83,11	83,42
3	87,85	89,64	88,81	92,08	87,26	85,89	88,41	86,11	86,02	85,23	88,46	85,54
4	89,73	91,62	90,68	85,69	88,09	88,29	88,58	90,20	88,17	89,73	89,22	90,02
5	90,89	90,53	92,31	91,13	91,25	92,43	89,79	92,00	89,82	91,82	90,17	92,01
6	59,65	60,46	60,39	61,94	63,78	63,75	63,72	61,09	62,71	64,00	63,72	61,00
7	63,00	51,24	55,21	50,23	64,38	62,39	63,71	61,20	62,79	63,11	63,24	61,92
8	66,00	63,62	64,64	61,62	65,39	66,69	67,66	66,32	63,41	64,74	66,81	66,21
9	69,00	58,52	88,68	86,04	63,79	64,80	62,58	69,82	63,38	65,48	63,67	68,82
10	70,00	67,60	79,70	69,77	70,20	70,09	70,50	69,96	69,14	70,02	70,14	70,61

Từ các phương trình hồi qui và bảng trên ta thấy: Đặc điểm cấu tạo của các phân tử 2-hidroxy-4-metylaxetophenon benzoyl hidrazon có ảnh hưởng nhiều đến khả năng ức chế ăn mòn của kim loại Cu trong môi trường axit

HNO₃ 3 M.

Các thông số như: E_{Total} , E_{LUMO} , E_{HOMO} , mật độ điện tích trên các trung tâm hấp phụ (-NH, =N-, -OH) ảnh hưởng lớn tới hiệu quả ức chế ăn mòn, còn các yếu tố khác như E_B , S, μ ảnh hưởng ít tới hiệu quả ức chế ăn mòn.

Phương trình hồi qui (11) là phương trình cho kết quả gần với thực nghiệm nhất ($R^2 = 0,9918$).

Những kết quả này cho phép ta giải thích được khả năng ức chế ăn mòn khác nhau của các hidrazon. Trong môi trường ăn mòn các hidrazon đã hình thành màng bảo vệ trên bề mặt kim loại bằng cơ chế hấp phụ vật lí và hoá học. Hấp phụ vật lí là kết quả của lực hấp dẫn tĩnh điện giữa các ion của các hidrazon và bề mặt kim loại mang điện. Hấp phụ hoá học là sự phân bố 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-,

-OH) của các hidrazon với obitan d trống của kim loại (Cu, Fe,...).

Các phân tử từ (1)÷(5) có hiệu quả ức chế ăn mòn (P%) lớn hơn các phân tử từ (7) ÷ (10). Sở dĩ như vậy là vì trong các phân tử từ (1) ÷ (5) có thêm 1 nhóm -CH₃ bên nhánh trái của phân tử, đây là nhóm thế đẩy electron mạnh vào hệ liên hợp, làm tăng mật độ electron trên các trung tâm hấp phụ do đó làm tăng hiệu quả ức chế ăn mòn.

Nhóm -OH đẩy electron mạnh hơn nhóm -CH₃ nên hiệu quả ức chế ăn mòn của các phân tử (4), (5) lớn hơn hiệu quả ức chế ăn mòn của các phân tử (1) ÷ (3).

Đối với các nhóm thế R = -CH₃, -OH thì hiệu quả ức chế ăn mòn:

$P(m-R) < P(o-R) < P(p-R)$. Phân tử chứa (p-R) có khả năng ức chế ăn mòn tốt nhất vì khi đó 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 R ở vị trí (m-R) hay (o-R) thì đã bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng không gian làm phân tử có khả năng ức chế ăn mòn kim loại kém hơn.

IV - KẾT LUẬN

Đã kết hợp kết quả đo 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 giữa khả năng ức chế ăn mòn với các thông số cấu trúc của các phân tử hidrazon, trong đó phương trình (11) là phương trình hồi quy cho kết quả tốt nhất ($R^2 = 0,9918$).

$$P = -137,9963393E_{\text{LUMO}} - 151,021043E_{\text{HOMO}} - 0,265966E_B - 0,00048E_{\text{Total}} + 2289,569489Z_N^a + 1177,954424Z_O^b - 1108,964136Z_N^b - 1374,204388.$$

Kết quả này cho thấy các yếu tố như: E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_{Total} và mật độ điện tích trên nguyên tử N và O là những yếu tố ảnh hưởng chính tới khả năng ức chế ăn mòn kim loại của đồng trong môi trường HNO₃.

Những kết quả thu được ở trên cho thấy bằng phương pháp hoá lượng tử có thể tính các thông số lượng tử, qua đó dự đoán khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số hidrazon, định hướng cho việc tổng hợp chúng góp phần tiết kiệm thời gian trong việc kiểm tìm các hợp chất có khả năng ức chế ăn mòn kim loại cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Văn Nhiều, Nguyễn Văn Sơn, Vũ Minh Tân. Tạp chí phân tích Hoá, lý và sinh học, T. 12(3), 34 – 37 (2007).
2. Trịnh Xuân Sến. Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Tr 179-180. Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).
3. Lê Kim Long. Hướng dẫn sử dụng phần mềm HyperChem 7.04, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2004).
4. S. Fouda, M. M. Gouda, S. I. Abd EL-Rahman. Bull, Korean Chem. Soc, Vol. 21 (11), 1085 (2000).
5. Lukovit, E. Kálmán, F. Zucchini. Corrosion, Vol. 57(1) (2001).
6. Hyperchem Release 7.0 for Window, Molecular Modeling System, Hypercule, Inc (2002).
7. Statgraphics 4.1 for Dos (1994).