

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT 2,5 - DIHYDROXYACETOPHENONE AROYL HYDRAZOIC

PGS.TS. Phạm Văn Nhiêu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TS. Vũ Minh Tân

Đại học Công nghiệp Hà Nội

ThS. Lê Thị Thu Hương

Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp một số dẫn xuất 2,5 - dihydroxyacetophenone aroyl hydrazoic từ hydroquinone và các benzoic acid chứa nhóm thế ở các vị trí o-, m- và para. Cấu tạo của các sản phẩm được xác định chính xác bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng. Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các sản phẩm trên được khảo sát theo phương pháp điện hóa. Kết quả cho thấy các chất tổng hợp được đều cho hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại cao.

Giới thiệu

Theo đánh giá của Chương trình phát triển Liên Hợp Quốc (UNDP), ăn mòn kim loại làm tổn thất tới 3% tổng sản phẩm quốc gia (GNP). Vì vậy, nghiên cứu về ăn mòn và bảo vệ kim loại đã được các nhà khoa học quan tâm từ lâu. Có nhiều phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại nhưng phương pháp sử dụng các chất ức chế ăn mòn được sử dụng sớm và phổ biến, trong một số trường hợp còn là phương pháp duy nhất.

Ở Việt Nam, một số chất ức chế đơn giản (như urotropin, thiourea, các muối nitrite, chromate...) vẫn đang được sử dụng mặc dù hiệu quả ức chế không cao và còn gây độc hại. Chất ức chế ăn mòn thường được sử dụng trong các trường hợp: tẩy rỉ kim loại bằng acid, tẩy cặn bám của các hệ thống dẫn hơi, nổi hơi, phụ gia trong dầu bảo quản, công nghiệp khai thác và lọc dầu... Trong quá trình khai thác dầu mỏ, acid được phun vào giếng dầu để hỗ trợ quá trình phân hủy các tầng đá và giúp quá trình khai thác dễ dàng hơn. Tuy nhiên, sự có mặt của acid sẽ đẩy nhanh quá trình ăn mòn của thành giếng và các ống dẫn làm bằng kim loại. Để kiểm soát quá trình này, có thể sử dụng lượng lớn acid đã được xử lý với chất ức chế.

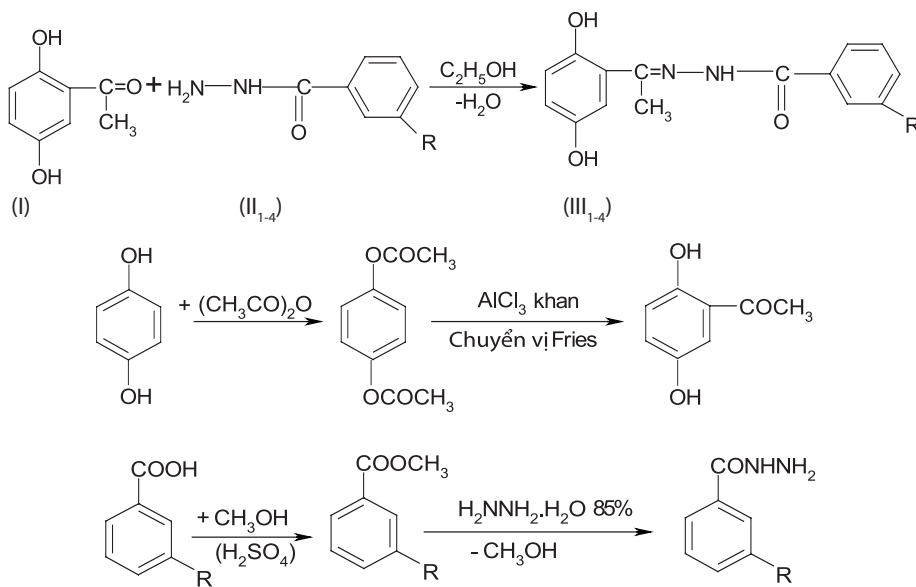
Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chọn acid HNO_3 là tác nhân ăn mòn để nghiên cứu, ứng dụng

chất ức chế trong môi trường acid. Đây là acid có tính oxy hóa mạnh, có khả năng phá hủy kim loại rất cao. Nếu các chất ức chế có hiệu quả bảo vệ tốt trong môi trường thì sẽ có hiệu quả trong môi trường acid khác như HCl, H_2SO_4 ...

Các chất ức chế hiện nay đang sử dụng ở Việt Nam chủ yếu được nhập từ nước ngoài. Để góp phần khắc phục hậu quả thiệt hại do ăn mòn kim loại gây ra, nhóm tác giả tổng hợp và nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số dẫn xuất 2,5 - dihydroxyacetophenone aroyl hydrazoic.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Công trình [1, 2, 4] cho biết khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số dẫn xuất hydrazoic, cũng như mối tương quan giữa cấu trúc phân tử với khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng bằng phương pháp tính hóa học lượng tử. Các hydrazoic được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ của acetophenone thế với hydrazide của benzoic acid thế tương ứng. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tổng hợp một số dẫn xuất 2,5 - dihydroxyacetophenone aroyl hydrazoic (gọi tắt hydrazoic) tương tự, nhưng đi từ hydroquinone và các benzoic acid chứa nhóm thế ở các vị trí o-, m- và para theo sơ đồ sau:



Bảng 1. Dữ kiện phổ IR của các hydrazoic (III_{1,4})

III	R	t ^o _{nc} °C	Hiệu suất (%)	Phổ hồng ngoại (cm ⁻¹)			
				- ν _{OH}	- ν _{NH}	- ν _{C=O}	- ν _{C=N}
1	o-CH ₃	170 - 172	64	3.146 - 3.500	3.354	1.636	1.524
2	p-CH ₃	240 - 242	67	3.146 - 3.400	3.320	1.662	1.606
3	m-OH	264 - 266	60	3.010 - 3.526	3.203	1.643	1.610
4	p-OH	296 - 298	68	3.000 - 3.400	3.404	1.641	1.525

Bảng 2. Dữ kiện phổ ¹H-NMR của các hydrazoic (III_{1,4})

III	Công thức cấu tạo	Chuyển dịch hóa học của proton (ppm)
1		NH:9,19(1H), OH ^a :12,57(1H) OH ^b :11,32(1H), C ₃ -H:7,50(1H) C ₄ -H:7,41(1H), C ₆ -H:7,18(1H) C ₃ -H:6,80(1H), C ₄ ,C ₅ -H:7,33(2H) C ₆ -H:7,00(1H), CH ₃ ^{a'} :2,39(3H) CH ₃ ^{b'} :2,34(3H)
2		NH:8,91(1H), OH ^a :12,59(1H) OH ^b :11,17(1H), C ₃ ,C ₄ -H:7,84(2H) C ₆ -H:6,97(1H), C ₂ ,C ₆ -H:7,75(2H) C ₃ ,C ₅ -H:6,75(2H), CH ₃ ^{a'} :2,4(3H) CH ₃ ^{b'} :2,4(3H)
3		NH:8,89(1H), OH ^a :12,57(1H) OH ^b :11,19(1H), OH ^c :9,92(1H) C ₃ ,C ₄ -H:7,34(2H), C ₆ -H:6,97(1H) C ₂ ,C ₅ -H:7,00(2H) C ₄ ,C ₆ -H:7,29(2H), CH ₃ :2,4(3H)
4		NH:8,90(1H), OH ^a :12,63(1H) OH ^b :10,99(1H), OH ^c :8,82(1H) C ₃ ,C ₄ -H:7,83(2H), C ₆ -H:6,96(1H) C ₃ ,C ₅ -H:6,74(2H) C ₂ ,C ₆ -H:6,88(2H), CH ₃ :2,39(3H)

Trong đó: R = o-CH₃, p-CH₃, m-OH, p-OH

Hợp phần (I) được tổng hợp đi từ hydroquinone thực hiện phản ứng ester hóa bằng anhydride acetic, sau đó chuyển vị Fries với xúc tác AlCl₃ khan [1]:

Các hợp phần hydrazone (II_{1,4}) được tổng hợp từ các benzoic acid thể tương ứng thông qua ester trung gian rồi ngưng tụ ester với hydrazine hydrate 85% [6].

Cấu tạo của các hydrazoic thu được (III_{1,4}) xác định chính xác cấu trúc thông qua phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng.

Trên phổ hồng ngoại của các hydrazoic nhận được đều thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH ở 3.000 - 3.526cm⁻¹, nhóm NH ở 3.203 - 3.404cm⁻¹, nhóm CO ở 1.636 - 1.662cm⁻¹ và của liên kết C = N ở 1.524 - 1.610cm⁻¹. Ngoài ra, trên phổ cũng xuất hiện dao động hóa trị của các nhóm khác trong phân tử (Bảng 1).

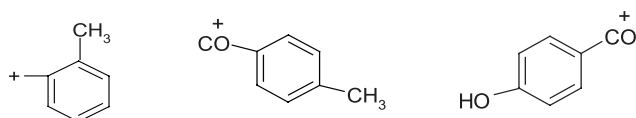
Trên phổ cộng hưởng từ proton được đo với dung môi DMSO đều xuất hiện tín hiệu của các proton của nhóm NH ở 8,89 - 9,19ppm, nhóm OH^a ở 12,57 - 12,63ppm, nhóm OH^b ở 10,99 - 11,32ppm, nhóm OH^c ở 8,82 - 9,92ppm, nhóm CH₃ ở 2,34 - 2,4ppm và các proton còn lại trong các vòng thơm (Bảng 2).

Phổ khối lượng của các hydrazoic nhận được có số khối của pic ion phân tử (M⁺) hoàn toàn phù hợp với phân tử khối của các hydrazoic tương ứng. Các mảnh ion bền vững nhất (cường độ 100%) phụ thuộc vào cấu tạo của từng phân tử. Đối

Bảng 3. Dữ kiện phổ khối lượng của các hydrazoic (III₁₋₄)

III	Công thức phân tử	m	m/z(%J) (tính từ 5% trở lên)
1	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂	284	284(96,05), 267(38,54), 251(10,01), 152(15,60), 137(16,32), 134(10,11), 119(90,00), 107(12,20), <u>91(100,0)</u> , 81(6,12), 79(10,01), 77(9,16), 73(19,51), 65(38,11).
2	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂	284	284(60,15), 267(17,56), 178(6,00), 165(5,11), 148(29,22), 135(8,14), <u>119(100,0)</u> , 107(5,04), 91(80,09), 65(12,35), 52(5,01).
3	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ N ₂	286	286(60,37), 269(15,84), 148(21,18), 136(5,10), <u>121(100,0)</u> , 107(6,12), 65(14,22).
4	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ N ₂	286	286(18,47), 268(5,02), 178(16,50), 166(19,51), 162(6,12), 148(15,24), 137(5,19), <u>121(100,0)</u> , 103(5,00), 93(20,21), 65(14,32).

với hydrazoic III₁ là (m/z = 91); III₂ là (m/z = 119), III_{3,4} là (m/z = 121).

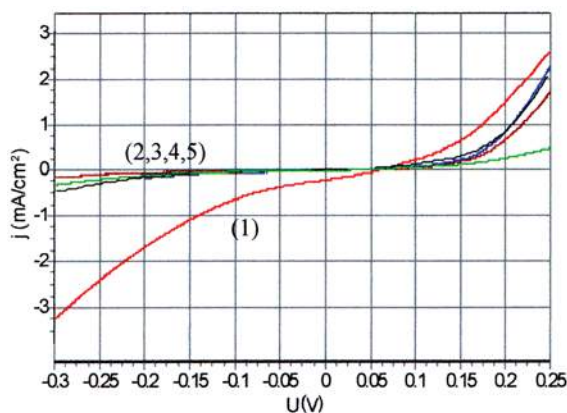


Ngoài các mảnh trên sơ đồ phân mảnh còn thu được nhiều mảnh khác với cường độ khác nhau (Bảng 3).

Như vậy, các dữ kiện phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng đã chứng minh cấu tạo các hydrazoic tổng hợp.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy Absorbance, phổ cộng hưởng từ proton được ghi trên máy Bruker 500 trong dung môi DMSO tại Phòng Phân tích cấu trúc - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ khối lượng được ghi trên máy AutoSpec Premier tại Phòng Thí nghiệm hóa vật liệu, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Mặt khác, để nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất đã tổng hợp. Nhóm tác giả đã đo khả năng ức chế ăn mòn kim loại Cu trong môi trường acid HNO₃ 3M bằng phương pháp điện hóa thu được kết quả như Hình 1.



Hình 1. Đường cong phân cực khi không và có mặt các chất ức chế khác nhau trong dung dịch HNO₃ 3M, (1): Không có chất ức chế; (2, 3, 4, 5): Có các chất ức chế khác nhau có nồng độ 10⁻⁵M

Hiệu suất của các chất ức chế được tính theo công thức:

$$P(\%) = \frac{i_o - i_{uc}}{i_o} \times 100\%$$

Trong đó:

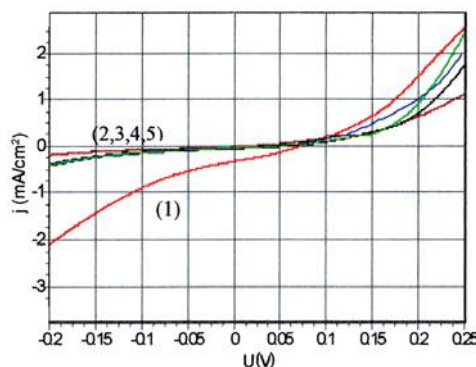
i_o: Dòng ăn mòn khi không có chất ức chế;

i_{uc}: Dòng đo được khi có các chất ức chế khác nhau.

Kết quả tính toán thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4. Tổng hợp các kết quả đo ngay sau khi nhúng điện cực Cu vào dung dịch khi không và có mặt chất ức chế tính từ đường cong phân cực

Dung dịch ăn mòn	C _M	i _{corr} (mA/cm ²)	P(%)
HNO ₃	3M	3,4142 x 10 ⁻²	
HNO ₃ + (1)	10 ⁻⁵ M	3,0517 x 10 ⁻³	91,1
HNO ₃ + (2)	10 ⁻⁵ M	2,7106 x 10 ⁻³	92,1
HNO ₃ + (3)	10 ⁻⁵ M	4,9672 x 10 ⁻³	85,5
HNO ₃ + (4)	10 ⁻⁵ M	4,4259 x 10 ⁻³	87,0



Hình 2. Đường cong phân cực khi không và có mặt các chất ức chế sau 240 giây trong dung dịch HNO₃ 3M, (1): Không có chất ức chế; (2, 3, 4, 5): Có các chất ức chế khác nhau

Bảng 5. Tổng hợp các kết quả đo sau 240 giây khi nhúng điện cực Cu vào dung dịch khi không và có mặt chất ức chế tính từ đường cong phân cực

Dung dịch ăn mòn	C _M	i _{corr} (mA/cm ²)	P(%)
HNO ₃	3M	3,6247 x 10 ⁻²	
HNO ₃ + (1)	10 ⁻⁵ M	3,7936 x 10 ⁻³	89,5
HNO ₃ + (2)	10 ⁻⁵ M	3,4363 x 10 ⁻³	90,5
HNO ₃ + (3)	10 ⁻⁵ M	6,220 x 10 ⁻³	81,7
HNO ₃ + (4)	10 ⁻⁵ M	6,1203 x 10 ⁻³	83,1

Tương tự, sau 240 giây ngâm mẫu trong dung dịch HNO_3 3M khi không và có mặt chất ức chế khác nhau, kết quả thể hiện trong Hình 2 và Bảng 5.

Kết quả đo ức chế ăn mòn cho thấy tất cả các hợp chất khảo sát đều có khả năng ức chế ăn mòn kim loại với hiệu quả ức chế cao theo thứ tự (3) < (4) < (1) < (2). Ngay sau khi nhúng điện cực vào dung dịch, tốc độ ăn mòn kim loại Cu trong môi trường HNO_3 3M có mặt các chất ức chế giảm mạnh so với môi trường HNO_3 3M khi chưa có mặt chất ức chế.

Sau khoảng 240 giây, tốc độ ăn mòn kim loại Cu trong môi trường HNO_3 3M có mặt chất ức chế tuy không tăng nhiều so với thời điểm vừa nhúng điện cực Cu nhưng vẫn giảm mạnh so với môi trường HNO_3 3M chưa có mặt chất ức chế. Khi tăng thời gian, tốc độ ăn mòn dần ổn định. Điều này cho thấy các chất ức chế đã tạo màng phủ lên bề mặt kim loại Cu.

Ngoài ra, Bảng 1 và 5 cho thấy chất 2 và 4 cho hiệu suất phản ứng cũng như hiệu quả bảo vệ kim loại cao hơn chất 1 và 3. Điều này giải thích chất 2 và 4 đều chứa nhóm thế $-\text{CH}_3$ và $-\text{OH}$ ở vị trí para, 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 các chất. Còn chất 1 và 3 chứa nhóm $-\text{CH}_3$ và $-\text{OH}$ ở vị trí orto và meta đã bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng không gian.

Kết luận

- Đã tổng hợp được 4 hợp chất thuộc dẫn xuất 2,5 - dihydroxyacetophenone aroyl hydrazoic từ các chất đầu

là acid benzoic thế và hydroquinone. Cấu tạo của các sản phẩm được xác định chính xác bởi phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng.

- Đã tiến hành đo khả năng ức chế ăn mòn kim loại theo phương pháp điện hóa, các chất đều có hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại cao.

- Các chất trên được dự đoán có thể sử dụng làm chất ức chế trong công nghiệp dầu mỏ. Trong thời gian tới, nhóm tác giả sẽ tiến hành nghiên cứu thêm và so sánh hiệu quả ức chế ăn mòn trong môi trường acid với chất ức chế hiện đang được sử dụng là BHX-J-49.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Minh Thảo, Vũ Minh Tân, Phạm Văn Nhiêu. *Tổng hợp một số hydrazoic từ hydrazide của acid benzoic thế với o-hydroxyacetophenone*. Tạp chí Hóa học. 2004; 42(3): p. 311.
2. Phạm Văn Nhiêu, Vũ Phương Liên. *Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị toàn quốc điện hóa và ứng dụng lần 2*. 2006.
3. Lê Quốc Hùng. *Hướng dẫn sử dụng thiết bị PGS-HH6*.
4. A.S.Fouda, M.M.Gouda, S.I.Abd El-Rahman. Bull. Korea Chem. Soc. 2010; 21(11): p. 1085.
5. Keio. University. Hiyoshy. Yokohama Japan. *Adsorption mechanism of organic corrosion inhibitor*. 2002.
6. *Organic syntheses collective. Vol.3*.



Tác động của môi trường biển sẽ đẩy nhanh quá trình ăn mòn của thành giếng và các ống dẫn làm bằng kim loại. Ảnh: CTV