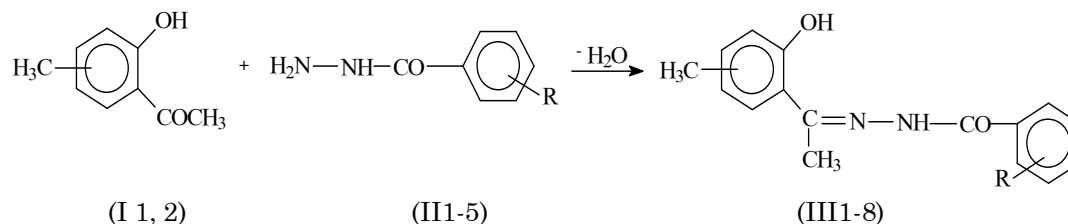


NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ BENZOYLHIDRAZON- HIDROXIAXETOPHENON

**Nguyễn Minh Thảo, Phạm Văn Nhiều,
Nguyễn Thị Thu Hương, Hồ Thị Vân, Vũ Phương Liên**
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQGHN

Trong thời gian gần đây các nhà Hóa học Nam Hàn có một thông báo [1] về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số hidrazon đi từ o- hidroxiacetophenon và hidrazit của các axit benzoic thế. Chúng tôi đã mở rộng và phát triển phương hướng nghiên cứu này và đã có một số công bố [2, 3, 4]. Trong bài báo này chúng tôi tiếp tục thông báo sự tổng hợp các hidrazon tương tự, đi từ các metyl o-hidroxiacetophenon với hidrazit của các axit benzoic thế:



Ở đây: I: 1) 4-CH₃; 2) 3-CH₃

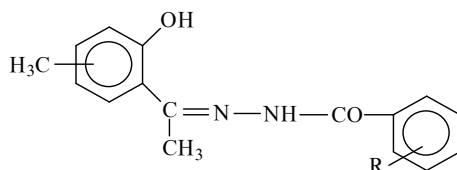
II: R: H, m-CH₃, o-NO₂, m-NO₂ và p-NO₂

Các hợp chất I_{1,2} được điều chế từ m-crezol và o-crezol thông qua phản ứng este hóa rồi chuyển vị Fries ở nhiệt độ cao (160-180°C) với nhômclorua khan làm xúc tác [5].

Hợp phần hidrazit (II₁₋₅) nhận được từ các axit benzoic thế qua phản ứng este hóa thông thường rồi tiếp theo là phản ứng giữa este với hidrazin hidrat 85% [2].

Từ hai hợp phần trên với tỉ lệ mol 1:1 khi đun sôi hồi lưu từ 3 – 5 giờ trong etanol tuyệt đối sẽ nhận được sản phẩm cuối cùng (III₁₋₈), mà chúng đều tách ra dưới dạng tinh thể ngay khi đun sôi hỗn hợp phản ứng. Kết quả được giới thiệu ở bảng 1.

Bảng 1. Các benzoylhidrazon o- hidroxiacetophenon (III₁₋₈)

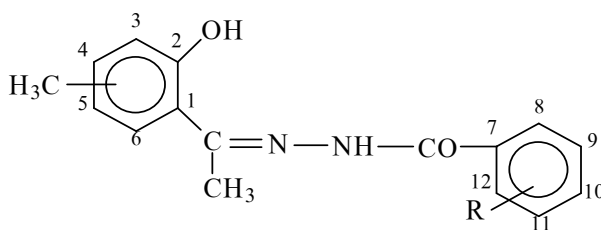


STT	Vị trí CH ₃	Vị trí R	t _{nc} ^o , °C	Hiệu suất, %	Phổ hồng ngoại, cm ⁻¹				
					V _{OH}	V _{NH}	V _{C=N}	V _{CO}	V _{NO₂}
1	3-CH ₃	H	168-169	85	3243	3028	1602	1643	
2	3-CH ₃	m-CH ₃	148-149	85	3228	3070	1602	1644	
3	3-CH ₃	o-NO ₂	120-121	70	3213	3086	1604	1651	1528 1349
4	3-CH ₃	m-NO ₂	196-197	75	3213	3122	1606	1646	1526 1346
5	3-CH ₃	p-NO ₂	191-192	82	3262	3108	1602	1650	1518 1345
6	4-CH ₃	o-NO ₂	123-124	70	3298	3213	1614	1659	1564 1348
7	4-CH ₃	m-NO ₂	269-270	75	3202	3029	1609	1643	1529 1348
8	4-CH ₃	p-NO ₂	220-221	82	3209	3009	1599	1647	1519 1354

Trên phổ hồng ngoại của các hidrazon nhận được đều thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH phenol ở 3202-3298 cm⁻¹, của nhóm NH amit ở 3009-3213 cm⁻¹, của C=N ở 1599-1614 cm⁻¹, của nhóm CO amit ở 1643-1659 cm⁻¹, và của nhóm nitro ở 1518-1564 cm⁻¹ và 1345-1354 cm⁻¹.

Trên phổ ¹H-NMR thấy xuất hiện các tín hiệu ứng với chuyển dịch hóa học của các proton trong phân tử: δ_{NH}: 13,15 - 13,67 ppm; δ_{OH}: 11,23 - 11,60 ppm; δ_{CH₃}: 2,21 - 3,30 ppm; còn các proton thơm có chuyển dịch hóa học ở 6,80 - 8,74ppm. Bảng 3 ghi lại các dữ kiện về phổ ¹H-NMR của một số hidrazon tổng hợp được.

Bảng 2. Phổ ¹H-NMR của một số hidrazon



III	Vị trí CH ₃	R	Phổ ¹ H-NMR (δ ppm)
1	3-CH ₃	H	2,48 (3H, C ₃ -CH ₃); 3,30 (3H, CH ₃); 6,81 (1H, C ₅ -H); 7,20 (1H, C ₆ -H); 7,48 (1H, C ₄ -H); 7,55 (2H, C ₉ -H và C ₁₁ -H); 7,63 (1H, C ₁₀ -H); 7,94 (2H, C ₈ -H và C ₁₂ -H); 11,28 (1H, OH); 13,67 (1H, -NH).
2	3-CH ₃	m-CH ₃	2,21 (3H, C ₉ -CH ₃); 2,41 (3H, C ₃ -CH ₃); 2,48 (3H, CH ₃); 6,81 (1H, C ₅ -H); 7,20 (1H, C ₆ -H); 7,44 (2H, C ₄ -H và C ₁₀ -H); 7,49 (1H, C ₁₁ -H); 7,75 (2H, C ₈ -H và C ₁₂ -H); 11,23 (1H, OH); 13,67 (1H, -NH).
4	3-CH ₃	m-NO ₂	2,22 (3H, C ₃ -CH ₃); 2,52 (3H, CH ₃); 6,82 (1H, C ₅ -H); 7,22 (1H, C ₆ -H); 7,50 (1H, C ₁₁ -H); 7,86 (1H, C ₄ -H); 8,38 (1H, C ₁₀ -H); 8,47 (1H, C ₈ -H); 11,60 (1H, OH); 13,56 (1H, -NH).
5	3-CH ₃	p-NO ₂	2,22 (3H, C ₃ -CH ₃); 2,51 (3H, CH ₃); 6,82 (1H, C ₅ -H); 7,22 (1H, C ₆ -H); 7,52 (1H, C ₄ -H); 8,19 (2H, C ₈ -H và C ₁₂ -H); 8,37 (2H, C ₉ -H và C ₁₁ -H); 11,61 (1H, OH); 13,55 (1H, -NH).
7	4-CH ₃	m-NO ₂	2,29 (3H, C ₄ -CH ₃); 2,50 (3H, CH ₃); 6,85 (2H, C ₃ -H và C ₆ -H); 7,55 (1H, C ₅ -H); 7,83 (1H, C ₁₁ -H); 8,40 (2H, C ₈ -H và C ₁₀ -H); 8,74 (1H, C ₁₂ -H); 11,58 (1H, OH); 13,20 (1H, -NH).
8	4-CH ₃	p-NO ₂	2,29 (3H, C ₄ -CH ₃); 2,50 (3H, CH ₃); 6,75 (2H, C ₃ -H và C ₆ -H); 7,54 (1H, C ₅ -H); 8,17 (2H, C ₈ -H và C ₁₂ -H); 8,38 (2H, C ₉ -H và C ₁₁ -H); 11,57 (1H, OH); 13,18 (1H, -NH).

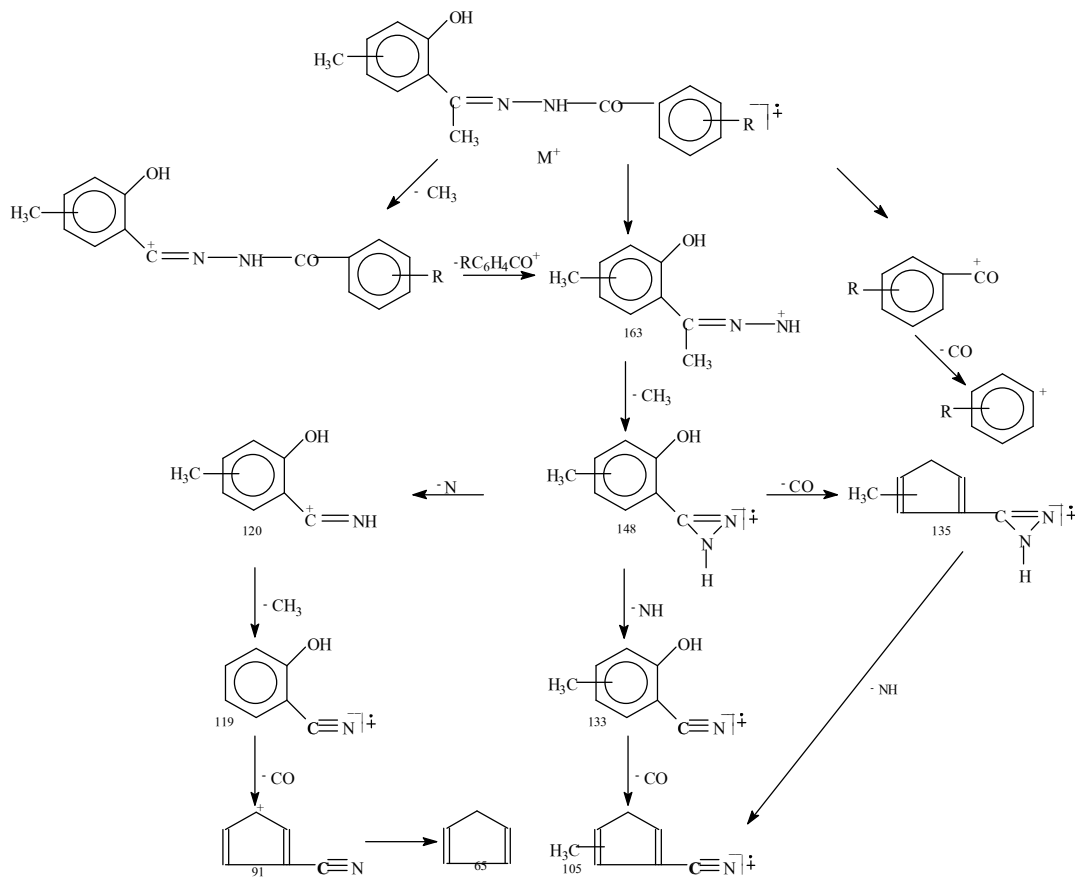
Trên phổ khối lượng của một số hidrazon thấy xuất hiện pic ion phân tử có số khối phù hợp với phân tử khối và các pic khác có số khối phù hợp với các ion mảnh trong sơ đồ phân mảnh:

+ Hợp chất III₂ (m/z): 282 (M⁺), 267, 163, 148, 133, 120 (100%), 119, 105, 91, 77, 65, 51.

+ Hợp chất III₄ (m/z): 313 (M⁺), 298, 296, 165, 163, 150 (100%), 148, 134, 133, 119, 105, 104, 76, 50.

+ Hợp chất III₈ (m/z): 313 (M⁺), 298, 296, 179, 163, 150, 148, 134, 120 (100%), 105, 104, 92, 69, 55, 50.

Từ các số liệu trên, có thể dẫn ra sơ đồ phân mảnh chính của các hidrazon như sau:



Như vậy, các dữ kiện về phổ đã xác nhận cấu tạo của các hidrazon tổng hợp được là đúng và hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã được công bố. [2]

Để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các hidrazon tổng hợp được, chúng tôi đã thử nghiệm theo phương pháp khối lượng, đối với thép CT_3, nghĩa là cho thép CT_3 vào dung dịch axit HCl 2M không có (mẫu so sánh) và có chất ức chế trong cùng một thời gian, rồi xác định mức giảm khối lượng của các tấm thép, từ đó rút ra được kết luận về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các chất nghiên cứu, dựa trên sự tính toán theo các công thức sau đây:

$$+ \text{Tốc độ ăn mòn: } V = \frac{(m_0 - m)}{S \cdot t} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Trong đó: m_0 , m : khối lượng tấm thép CT_3 trước và sau khi thí nghiệm [g]

S : tổng diện tích các bề mặt tấm thép CT_3 [cm^2]

t : thời gian thí nghiệm [phút]

$$+ \text{Hệ số ăn mòn: } \gamma = \frac{V}{V_0} * 100 \%$$

Trong đó: V_0, V : tốc độ ăn mòn trong trường hợp không có và có (tương ứng) chất ức chế

$$+ \text{Hiệu suất bảo vệ: } P\% = \frac{V_0 - V}{V_0} * 100\% = (100 - \gamma)\%$$

Kết quả thử nghiệm được dẫn ra ở bảng 3 sau đây:

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm chống ăn mòn thép CT_3 trong môi trường HCl 2M của các hidrazon

Mẫu Đại lượng	0	1	2	3	4	5	6	7	8
V	29,40	5,76	4,26	9,00	8,28	7,80	6,70	3,86	5,52
γ	100	19,59	14,49	30,60	28,16	26,53	23,08	13,28	17,02
P%	0	80,41	85,51	69,40	71,84	73,47	76,92	86,72	82,98

Như vậy, tất cả các hidrazon tổng hợp được đều có khả năng ức chế ăn mòn kim loại với mức độ khác nhau (hiệu suất bảo vệ từ 69,4 – 86,7%).

Thực nghiệm

* Tổng hợp 3- và 4- metyl - 2- hidroxi axetophenon (I_{1,2}) [5]

Đi từ o-cresol và m-cresol qua phản ứng este hóa bằng anhidrit axetic rồi chuyển vị Fries tiếp theo [5] với AlCl_3 khan làm xúc tác.

o-cresyl axetat	Hiệu suất: 90 – 94%	t_s^0 : 212 ⁰ C
m-cresyl axetat	Hiệu suất: 90 – 94%	t_s^0 : 210 ⁰ C
3-metyl-2-hidroxiacetophenon	Hiệu suất: 75%	t_s^0 : 175 ⁰ C
4-metyl-2-hidroxiacetophenon	Hiệu suất: 71%	t_s^0 : 160 ⁰ C

* Tổng hợp các hidrazit của các axit benzoic thế (II_{1.5}) [2]

Các hidrazit được tổng hợp từ axit benzoic thế qua hai bước: este hóa thông thường (tác dụng với ancol có xúc tác axit) rồi tiếp theo cho este phản ứng với hidrazin hidrat 85% khi đun sôi trong etanol.

Nhận được:

1) Etyl benzoat	Hiệu suất: 82%	t_s^0 : 212 – 214 ⁰ C
-----------------	----------------	------------------------------------

2) Metyl m-toluat	Hiệu suất: 65%	t_s^0 : 215 ⁰ C
3) Etyl o-nitrobenzoat	Hiệu suất: 72%	t_s^0 : 215 ⁰ C
4) Metyl m-nitrobenzoat	Hiệu suất: 65%	t_s^0 : 78 – 79 ⁰ C
5) Metyl p-nitrobenzoat	Hiệu suất: 65%	t_s^0 : 96 – 97 ⁰ C

Các Hidrazit:

1) Hidrazit của axit benzoic	Hiệu suất: 80%	t_s^0 : 109 – 110 ⁰ C
2) Hidrazit của axit m-toluic	Hiệu suất: 93%	t_s^0 : 90 – 91 ⁰ C
3) Hidrazit của axit o-nitrobenzoic	Hiệu suất: 80%	t_s^0 : 120 – 121 ⁰ C
4) Hidrazit của axit m-nitrobenzoic	Hiệu suất: 65%	t_s^0 : 165 – 166 ⁰ C
5) Hidrazit của axit p-nitrobenzoic	Hiệu suất: 82%	t_s^0 : 215 – 216 ⁰ C

*** Tổng hợp các hidrazon đi từ 3-(hoặc 4-) metyl-2-hidroxiacetophenon với các hidrazit của các axit benzoic thế (III₁₋₈)**

Đun sôi hồi lưu hỗn hợp của 0,025 mol 3- (hoặc 4-) metyl-2-hidroxi acetophenon với 0,025 mol của hidrazit axit benzoic thế trong etanol tuyệt đối. Lúc đầu hỗn hợp phản ứng tan hết. Sau đó sản phẩm phản ứng hình thành và tách ra ở dạng chất rắn tinh thể ngay trong khi đun nóng. Lọc nóng, rửa bằng một ít etanol nóng. Để khô ngoài không khí, cân và tính hiệu suất. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Kết luận

Đã tổng hợp được một dãy hidrazon đi từ các metyl o-hidroxiacetophenon với các hidrazit của các axit benzoic thế. Cấu tạo của các sản phẩm đã được xác định nhờ phổ hồng ngoại, cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng. Tất cả các hidrazon nhận được đều có khả năng ức chế ăn mòn thép CT₃ trong môi trường HCl 2M.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. S. Fouda, M. M. Gauda, S. I. Abd El-Raliman, Bull. *Korean Chem. Soc.*, Vol.21, N^o11, (2000), 1085.
2. Nguyễn Minh Thảo, Vũ Minh Tân, Phạm Văn Nhiêu, *Tạp chí Hóa học*, T. 42, N^o3(2004), tr. 311.
3. Phạm Văn Nhiêu, Vũ Minh Tân, Nguyễn Minh Thảo, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 9, N^o2(2004), tr. 42.

4. Nguyễn Minh Thảo, Phạm Văn Nhiều, Nguyễn Mạnh Cường, *Tạp chí Hóa học và ứng dụng*, N^o7(2005), tr. 35.
5. Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Đình Thành, Đặng Như Tại, Đặng Quốc Thanh, Nguyễn Việt Thắng, Hoàng Kim Vân, Nguyễn Thu Lan, Phan Văn Cư, *Tạp chí Hóa học*, T.35, N^o3(1997), tr.17.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XXIII, N^o1, 2007

STUDY ON SYNTHESIS AND METALLIC CORROSION INHIBITION OF SOME BENZOYL HYDRAZONESO- HYDROXYACETOPHENONES

**Nguyen Minh Thao, Phạm Văn Nhiều, Nguyen Thi Thu Huong,
Ho Thi Van, Vu Phuong Lien**

Department of Chemistry, College of Science, VNU

Some hydrazones from hydrazides of substituted benzoic acids with o-hydroxyacetophenones have been prepared by the condensation of hydrazides of substituted benzoic acids with o - hydroxyacetophenones.

The structure of these products have been determined by IR, ¹H-NMR and MS spectroscopies.