

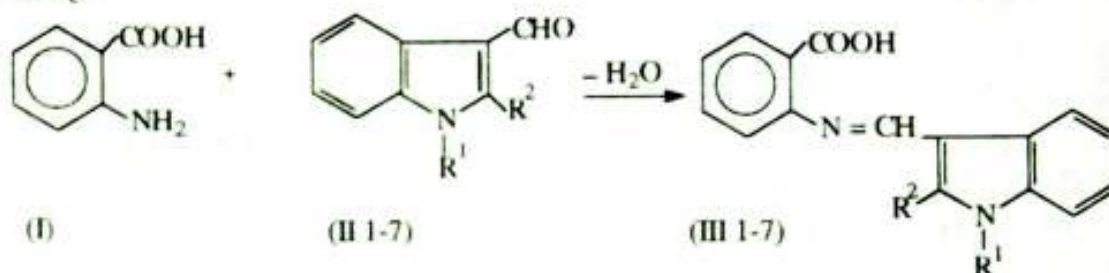
## TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ AZOMETIN, ĐI TỪ AXIT ANTRANILIC VÀ CÁC INDOL-3-ANDEHIT

Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Mạnh Cường, Nguyễn Việt Thắng  
Khoa Hoá - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN.

Azometin (hay còn gọi là các bazơ shiff) là một lớp chất hữu cơ rộng lớn, chẳng những được dùng làm các chất trung gian trong tổng hợp nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nhau, mà nhiều chất trong chúng còn có hoạt tính sinh học nhiều mặt [1], được sử dụng làm chất phụ gia trong lưu hoá cao su [2], và đặc biệt trong những năm gần đây, chúng còn có khả năng ức chế ăn mòn kim loại [3].

Tuy nhiên sự nghiên cứu các azometin có chứa vòng indol chưa nhiều, phần lớn mới chỉ dừng ở dẫn xuất 5-aminoindol làm hợp phần amin trong tổng hợp azometin [4] hoặc sử dụng các indol-3-andehit làm hợp phần andehit trong sự ngưng tụ với các amin thơm [5].

Trong công trình này chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp một dãy azometin từ các indol-3-andehit và axit antranilic, đồng thời xem xét khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng.



Ở đây II và III : 1)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; 2)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ; 3)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,

4)  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; 5)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; 6)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,

7)  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ .

Ngoài ra để so sánh và nghiên cứu ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau ở cả hai hợp phần (amin và andehit) đến tính chất ức chế ăn mòn kim loại, chúng tôi cũng tổng hợp các azometin từ metylantranilat với indol-3-andehit ( $\text{III}_8$ ), từ anilin với indol-3-andehit ( $\text{III}_9$ ), từ axit antranilic với *p*-dimetylbenzandehit ( $\text{III}_{10}$ ) hoặc với piperonandehit ( $\text{III}_{11}$ ).

Để có được các indol-3-andehit khởi đầu chúng tôi đã tổng hợp theo tài liệu có sẵn: indol-3-andehit, 2-metylindol-3-andehit, 2-phenylindol-3-andehit nhận được bằng phản ứng fomyli hoá trực tiếp các indol tương ứng theo Vilsmyer [6]; 1-metylindol-3-andehit; 1,2-dimetylindol-3-andehit; 1-metyl-2-phenylindol-3-andehit được tổng hợp bằng cách N-metyl hoá các indol-3-andehit tương ứng bởi dimetyl sunfat trong môi trường kiềm [7]. 1-benzylindol-3-andehit nhận được bằng cách N-benzyl hoá indol-3-andehit bởi benzyl clorua với  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  khan [8].

Các azometin nhận được bằng phản ứng theo tỉ lệ mol 1:1 giữa axit antranilic với indol-3-andehit tương ứng khi đun sôi hồi lưu khoảng 5 giờ trong etanol tuyệt đối với sự có mặt của vài giọt piperidin làm xúc tác.

Sản phẩm đều là chất rắn kết tinh, có màu từ vàng đến đỏ xám, có nhiệt độ nóng chảy khá cao và khác với điểm nóng chảy của các chất đầu. Trên phổ hồng ngoại của chúng đều thấy xuất hiện pic với cường độ trung bình, đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm azometin ở khoảng  $1574 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ , trong khi đó trên phổ không thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho nhóm  $\text{CHO}$  và nhóm  $\text{NH}_2$ . Ngoài ra trên phổ cũng có các vạch đặc

trung cho nhóm NH indol hoặc nhóm cacboxyl trong phân tử. Trên phổ tử ngoại của các azometin có 3-4 cực đại hấp thụ, trong các vùng 204-218, 243-264, 286-333 và 340-387 nm, thể hiện bước nhảy electron  $\pi - \pi^*$  của từng đoạn mạch liên hợp và của cromopho toàn phân tử. Kết quả được trình bày trong bảng 1 và 2.

**Bảng 1: Các azometin (III<sub>1-11</sub>)**

III	Hợp phần andehit: R= CHO	Hợp phần amin R'NH <sub>2</sub>	t <sup>o</sup> <sub>nc</sub> , °C	R <sub>f</sub>	Hiệu suất %	% N	
						Tính	Tim
1.	Indol-3-andehit	Axit antranilic	264-265	0,40	80	10,60	10,45
2.	2-Metylindol-3-andehit	-nt-	250-251	0,44	80	10,07	9,81
3.	2-Phenylindol-3-andehit	-nt-	160-161	0,32	60	8,24	8,14
4.	1-Metylindol-3-andehit	-nt-	178-180	0,38	80	10,07	9,84
5.	1-Benzylindol-3-andehit	-nt-	198-200	0,33	80	7,91	7,83
6.	1,2-Dimetylindol-3-andehit	-nt-	179-180	0,42	75	9,59	9,42
7.	1-Metyl-2-phenylindol-3-andehit	-nt-	139-140	0,45	60	7,53	7,40
8.	Indol-3-andehit	Metyl antranilat	180-181	0,52	70	9,46	9,32
9.	Indol-3-andehit	Anilin	128-129**	0,57	60	12,83	12,75
10.	p-Dimetyl amino benzandehit	Axit antranilic	170-171	0,62	80	10,45	10,34
11.	Piperonandehit	-nt-	189-190	0,42	90	5,20	5,12

\* Bản mỏng Silicagen, hệ Etylaxetat: Clorofom = 1:1

\*\* Theo tài liệu [6], t<sup>o</sup><sub>nc</sub> = 130°C.

**Bảng 2: Đặc trưng phổ hồng ngoại và tử ngoại của các azometin (III<sub>1-11</sub>).**

Azometin	Phổ hồng ngoại, cm <sup>-1</sup>		Phổ tử ngoại (trong CH <sub>3</sub> OH): λ <sub>max</sub> (nm)/lgε			
	ν <sub>C=N</sub>	ν <sub>khác</sub>				
III <sub>1</sub>	1600	3341 (OH)	215/4,56	252/4,28	-	375/4,49
III <sub>2</sub>	1598	3407 (OH)	213/4,05	252/3,71	286/3,59	378/3,77 384/3,77
III <sub>3</sub>	1594	3277 (OH)	204/4,50	257/4,48	313/4,18	-
III <sub>4</sub>	1600	3438 (OH)	218/4,53	250/4,08	-	378/4,11
III <sub>5</sub>	1574	-	212/3,96	254/3,27	-	382/3,69
III <sub>6</sub>	1598	3453, 3345 (OH)	216/4,56	254/4,28	-	387/4,49
III <sub>7</sub>	1599	3434 (OH)	209/3,86	257/3,66	312/3,39	-
III <sub>8</sub>	1602	-	210/4,63	243/4,44 260/4,39	296/4,43	-
III <sub>9</sub>	1613	3167 (OH)	215/4,38	264/4,05	317/4,18	-
III <sub>10</sub>	1576	3423, 3329 (OH)	212/3,91	253/3,49	333/2,75	442/3,10
III <sub>11</sub>	1620	1714 (CO), 3415 (OH)	217/4,46	252/4,10	289/3,81	340/3,95

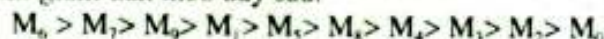
Để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các azometin, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phân cực thể động đối với thép CT-3 trong môi trường axit HCl 1M [1,2]. Cơ sở của phương pháp này là tiến hành quét thể trong cả vùng anot và catot. Các điện cực bằng thép CT-3 được nhúng vào môi trường ăn mòn (dung dịch HCl 1M) có và không có các azometin, (chất ức chế). Người ta tiến hành đo dòng anot ở một thế bất kỳ lớn hơn thế ổn định E<sub>0</sub> (thế ăn mòn). Nếu giá trị dòng ăn mòn tại giá trị thế đó càng nhỏ thì chứng tỏ sự hoà tan kim loại càng kém, tức là khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chất nghiên cứu càng cao. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi được đưa vào bảng 3.

**Bảng 3: Kết quả đo dòng ăn mòn khi có và không có chất ức chế  
(các azometin)**

Mẫu thử	Azometin III	Tên chất	-E <sub>o</sub> (mv)	I <sub>a</sub> .10 <sup>-1</sup> (mA/cm <sup>2</sup> ) (E <sub>a</sub> = -300mV)	I <sub>c</sub> = 10 <sup>-1</sup> (mA/cm <sup>2</sup> ) (E <sub>c</sub> = -550mV)
M <sub>0</sub>	-	Mẫu so sánh (không có azometin)	390	4,1	1,7
M <sub>1</sub>	1	Axit scatyliđenantranilic	350	1,6	0,4
M <sub>2</sub>	2	Axit 2-metylscatyliđenantranilic	380	2,5	0,8
M <sub>3</sub>	3	Axit 2-phenylisicatyliđenantranilic	370	2,3	0,18
M <sub>4</sub>	4	Axit 1-MetylScatyliđenantranilic	390	2,2	1,0
M <sub>5</sub>	5	Axit 1-BenzylScatyliđenantranilic	380	1,6	1,0
M <sub>6</sub>	8	Metyl scatyliđenantranilat	360	1,0	0,8
M <sub>7</sub>	9	Scatyliđenanilin	390	1,1	0,4
M <sub>8</sub>	10	Axit p-đimetylbenzylđenantranilic	360	2,0	0,05
M <sub>9</sub>	-	Sản phẩm chuyển hoá azometin III <sub>1</sub>	390	1,3	0,7

\* Tổng hợp và cấu tạo của loại sản phẩm này sẽ được công bố sau.

Như vậy từ bảng trên có thể xếp loại khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các azometin giảm dần theo dãy sau.



Rõ ràng các azometin đều có khả năng ức chế ăn mòn kim loại (đối với thép CT - 3 trong môi trường axit HCl 1M) với mức độ khác nhau. Từ kết quả này cũng nhận thấy có mối quan hệ nhất định giữa cấu trúc phân tử của các azometin với khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng, nói một cách khác, các nhóm thế ở cả hợp phần amin và hợp phần andehit đều gây ảnh hưởng tới khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các azometin. Theo một số tác giả<sup>[9]</sup>, cơ chế tác dụng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit HCl của các azometin là do sự hấp phụ chúng lên bề mặt kim loại nhờ vào đôi electron trên nguyên tử nitơ của azometin. ... càng cao thì khả năng ức chế ăn mòn kim loại của nó càng lớn. Ở đây các azometin mà ở vòng thơm của hợp phần amin có nhóm este (M<sub>6</sub>) hay không có nhóm thế (M<sub>7</sub>) có khả năng ức chế ăn mòn kim loại lớn hơn azometin M<sub>1</sub> (có nhóm -COOH hút electron) là hợp lý. Cũng tương tự như vậy, ở các azometin chứa vòng indol (các mẫu M<sub>1</sub>-M<sub>5</sub>) đều có sự liên hợp của đôi electron tự do trên dị tố nitơ với nhóm azometin nên đều làm tăng mật độ electron trên nguyên tử nitơ của nhóm azometin, do đó các azometin này đều có khả năng ức chế ăn mòn kim loại. Tuy nhiên ở M<sub>2</sub>-M<sub>5</sub> các nhóm thế ở vị trí 2 hoặc 1 của vòng indol làm cho tính không đồng phẳng giữa vòng indol với nhóm azometin tăng lên, tức là làm hạn chế sự liên hợp của đôi electron tự do trên dị tố nitơ của vòng indol với nhóm azometin do đó khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng kém hơn ở mẫu M<sub>1</sub> (Scatyliđenantranilic axit). Hợp chất M<sub>8</sub> cũng có khả năng ức chế ăn mòn kim loại lớn hơn các azometin M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub> và M<sub>2</sub>, bởi vì ở nó có sự liên hợp mạnh của đôi electron tự do trên nitơ của nhóm amino với liên kết azometin thông qua vòng benzen, do đó cũng làm tăng thêm mật độ electron trên nguyên tử nitơ của nhóm azometin.

Như vậy bằng sự ngưng tụ của axit antranilic với các indol -3- andehit đã tổng hợp được một dãy các azometin có chứa vòng indol. Chúng đều có khả năng ức chế ăn mòn thép CT - 3 trong môi trường axit HCl 1M với mức độ đáng chú ý.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.V.Ponomarev, "Khim. Heteroxyk. Soedin". N<sup>o</sup> 11, trang 1472; N<sup>o</sup> 12, trang 1493. (1996) (tiếng Nga).

2. **T.M. Xeleznheva.** "Khimitreskie Đobavki K polimeram", NXB "Khimia" M.1981, trang 159 (Tiếng Nga).
3. **A.P. Đonhia, V.I.Brattrun, M.K.Paktier, M.A.Salimova** "Zasita metallov", N°4, trang 418 (1997) (Tiếng Nga).
4. **Nguyễn Đình Thành,** Luận án Phó tiến sĩ hoá học - Trường đại học tổng hợp Hà Nội, năm 1986, các trang 25-35.
5. **Nguyễn Minh Thảo, Đặng Như Tai, Nguyễn Đình Triệu, Somcot Mãngnoméch, Đinh Văn Kha,** "Tạp chí Hoá học", T.24, số 2, trang 23 (1986).
6. **G.F. Smith,** J. chem. Soc., N°11, 3842 (1954).
7. **V.M.Rodionov, T.K. Vaxelovskaia,** "Zh.Obsaia khim". T.20, 2202 (1950). (Tiếng Nga).
8. **G.L. Papaian, Đ.X. Galxian,** "Syntezut Heteroxykl. Soedin", Ervan - 1969, số 8, trang 18 (tiếng Nga).
9. **Nguyễn Văn Ngọc,** Luận án tiến sĩ hoá học - Trường đại học khoa học tự nhiên - ĐHQGHN- năm 2001, các trang 12-14, 69.

**Synthesis and metal corrosion inhibition properties of some azomethines from anthranilic acid and indol -3-aldehydes.**

**Nguyen Minh Thao, Nguyen Manh Cuong, Nguyen Viet Thang  
Hanoi University of sciences**

By condensation of anthranilic acid with indole -3-aldehydes the azomethines containing indole rings have been prepared, which have been corrosion inhibition properties for steel CT - 3 in medium of acid HCl 1M.