مطالعه مشتقات آنیلین به عنوان بازدارنده‌های خوردگی با محاسبات تئوری تابعیت چگالی

حسین مستعان‌زاده [۱*]، جواد عطاری قمی[۲]، افشین عباسی[۳]

۱ استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران.

۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران.

۳ استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران.

* نویسنده مسئول: h.mostaan@qom.ac.ir.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰٤/۱۷

چکیده

برخی مشتقات آنیلین به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلی انتخاب شده و میزان بازدارندگی این ترکیبات با محاسبات تئوری تابعیت چگالی (DFT) مطالعه گردید. برای این منظور مشتقات مختلف آنیلین شامل استخلاف‌های هالیدی (به‌جز ید)، الکیل‌ها (شامل متیل، ایزوپروپیل و ترشیوبوتیل)، OH، SH، NH_2، OCH_3 و NO_2 انتخاب شدند. در این راستا پارامترهای شیمی کوانتومی مانند E_{HOMO}، E_{LUMO}، اختلاف انرژی (ΔE)، ممان دوقطبی (μ)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η)، کسر الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) و همچنین پارامترهای ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) و پتانسیل کاهشی استاندارد (E°) مورد محاسبه قرار گرفتند. محاسبات برروی ترکیبات توسط نرم‌افزار گوسین و با روش DFT/B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) در فاز گازی و آبی، به منظور یافتن ساختارهای بهینه و مشخص شدن پارامترهای شیمی کوانتومی مرتبط با خوردگی انجام شدپس از انجام کامل محاسبات، مشخص گردید که مناسب‌ترین موقعیت برای استخلاف‌ها بر روی حلقه آنیلین موقعیت پارا می‌باشد. در مقایسه خاصیت بازدارندگی آنیلین‌های مربوطه براساس پارامترهای ΔN و E° رتبه-بندی $NH_2 > OCH_3 > OH > SH >$ آلکیل‌ها > آنیلین و هالوژن‌ها > NO_2 مشاهده گردید. نتایج حاصل از محاسبات مشتقات دارای گروه‌های متیل یا متوکسی و داده‌های حاصل از مطالعات تجربی گذشته هم‌خوانی خوبی با یکدیگر دارند. هر دو مطالعه رتبه‌بندی بازدارندگی را برای ترکیبات به‌صورت پارا > ارتو > متا نشان می‌دهد که این موضوع تاییدی بر صحت محاسبات انجام شده است.

کلیدواژه: مشتقات آنیلین؛ بازدارنده خوردگی؛ تئوری تابعیت چگالی؛ شیمی محاسباتی.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

Study of Aniline Derivatives as Corrosion Inhibitors With Density Functional Theory (DFT) Calculations

H. Mostaanzadeh[1*], j. Attari Qomi[2], A. Abbasi[3]

1. Assistant Professor, PhD in Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, I.R. Iran.

2. MSc in Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, I.R. Iran.

3. Assistant Professor, PhD in Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, I.R. Iran

* **Corresponding Author:** h.mostaan@qom.ac.ir.

Submission: 2019, 12, 06 Acceptance: 2020, 07, 07

Abstract

Some aniline Derivatives as organic corrosion inhibitors were selected and the inhibition effects of these compounds was studied with density functional theory (DFT) calculations. Some aniline derivatives containing substituted halides (except I), alkyls (methyl, isoporopyl and ter-butyl), OH, SH, NH_2, OCH_3 and NO_2 were selected. For this purpose some electronic parameters such as E_{HOMO}, E_{LUMO}, the energy gap (ΔE), dipole moment (μ), electronegativity (χ), global hardness (η), the fraction of electrons transferred (ΔN) as well as the thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy (ΔG°) and standard reduced potential (E°) were calculated. In order to find optimized structures and determination of quantum chemical parameters related to corrosion, the calculations were performed by using Gaussian software with DFT/B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis set in the gaseous and aqueous phases. After performing the calculations, it was determined that the most appropriate position on the aniline ring is para position. The NH_2 > OCH_3 > OH > SH > aniline and halides > alkyls > NO_2 order was obtained by comparing their inhibitory properties based on the ΔN and E° parameters. The results of the calculations of the derivatives containing methyl or methoxy groups and last experimental studies are in good agreement. Both studies show the order of inhibition for compounds as para> ortho> meta, confirming the validity of the calculations.

Keywords: aniline derivatives; corrosion inhibitor; density functional theory; computational chemistr

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

۱ـ مقدمه

دانش خوردگی مواد به ویژه فلزات همه صنایع را تحت تاثیر خود قرار داده و مهندسین این رشته همواره در تلاش هستند تا روش‌های مناسبی برای رفع مشکل خوردگی تجهیزات فلزی موجود در صنایع بیابند. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از این روش‌ها می‌باشد، بازدارنده‌ها موادی هستند که با اثر بر روی واکنش‌های کاتدی و آندی موجب کاهش سرعت خوردگی می‌شوند. این مواد معمولا در غلظت‌های پایین موثرند و عملکرد آن‌ها به‌صورت تشکیل یک لایه نازک جذبی بر روی سطح فلز یا تشکیل یک فیلم محافظ می‌باشد [۱]. مهمترین بازدارنده‌های تجاری مورد استفاده ترکیب‌های آلی دارای نیتروژن و گوگرد، آلدهیدهای آروماتیک، هتروسیکل‌ها، نمک‌های چهارتایی نیتروژن، مرکاپتان‌ها، تیواترها و تیازول‌ها می‌باشند [۲-۳].

بازدارنده‌های آلی اغلب در محیط‌های اسیدی کاربرد دارند، میزان تاثیر این مواد به ترکیب شیمیایی، ساختار مولکولی و چگونگی برهم‌کنش مولکول با سطح فلز وابسته است. برهم-کنش بین گروه‌های عاملی و سطح فلز از طریق جفت الکترون‌های آزاد هترواتم‌های نیتروژن، گوگرد و اکسیژن از یک سو و هم‌چنین فراهم بودن ابرهای الکترونی مربوط به پیوندهای π در ترکیبات آلی از سوی دیگر موجب افزایش خواص بازدارندگی ترکیبات بازدارنده می‌گردند [۴]. ارزیابی تجربی عملکرد بازدارندگی با روش‌هایی مانند سنجش کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی و طیف سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام می‌شود. بااین‌حال، این روش‌های تجربی پرهزینه و وقت‌گیر می‌باشند و اغلب در توضیح مکانیسم بازدارندگی دارای نقص هستند. با پیشرفت دانش سخت‌افزار و نرم‌افزار، شبیه‌سازی کامپیوتری به یک ابزار قدرتمند برای بررسی سیستم‌های پیچیده (مانند آن‌هایی که در خوردگی تجربه شده) تبدیل شده است [۵]. از طریق بررسی ساختاری، توزیع الکترونی و جذب مولکول‌ها روی فلز و سطوح اکسید شده، مکانیسم‌های بازدارندگی درحال حاضر عمیقاً کشف شده‌اند. درسال ۱۹۷۱، وستا [۶] روش‌های شیمی کوانتومی را برای بررسی بازدارندگی خوردگی معرفی کرده و زمینه الکتروشیمی خوردگی کوانتومی را بنا نهاده است. تا کنون چندین روش شیمی کوانتومی و تکنیک‌های مدل‌سازی مولکولی به‌منظور ارتباط دادن راندمان بازدارندگی بازدارنده‌ها با خواص مولکولی آن‌ها ارائه شده است [۹-۷]. توانایی واکنش‌دهندگی بازدارنده به‌طور نزدیکی به اوربیتال‌های مولکولی (MO) مرزی آن‌ها، شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و دیگر پارامترها همچون اسید/ باز لوئیس سخت و نرم مرتبط شده است [۱۰].

از بین روش‌های نظری مختلف، نظریه تابعیت چگالی (DFT) به یک روش تئوری جذاب تبدیل شده است، چراکه مقادیر پارامترها را به صورت دقیق، بنیانی و اساسی برای حتی مولکول‌های بسیار پیچیده با هزینه کم می‌دهد [۱۱]. در این تحقیق با هدف پی بردن به تاثیر نوع و مکان گروه‌های عاملی روی حلقه آنیلین بر بازدارندگی ترکیب، تعدادی از مشتقات آنیلینی با قابلیت بازدارندگی خوردگی انتخاب شده و تاثیر تغییر گروه‌های عاملی و مکان آن‌ها بر خاصیت بازدارندگی با روش محاسباتی DFT مورد بررسی قرار گرفته و در پایان برای ارزیابی میزان صحت محاسبات، نتایج با برخی گزارشات تجربی موجود مقایسه شده است.

۲ـ روش تحقیق

۲ـ۱ـ معرفی نرم افزار، روش و مدل‌ها

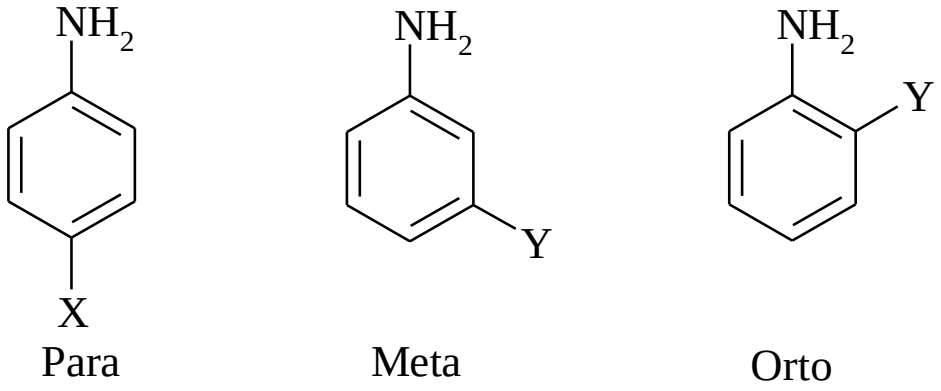
به منظور انجام محاسبات بر روی ترکیبات، ابتدا ساختار مولکول‌ها به کمک نرم افزار گاوس‌ویو ۵ طراحی گردید [۱۲] سپس کلیه محاسبات مربوطه با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ انجام یافت [۱۳]. برای تمامی مولکول‌ها با به‌کارگیری روش DFT/B3LYP با مجموعه پایه ۶-۳۱++G(d,p) در فازهای گازی و آبی، بهینه سازی ساختار هندسی و هم‌چنین محاسبات فرکانس ساختارهای حاصل انجام گرفت. در فاز آبی برهم‌کنش‌های حلال - حل‌شونده با مدل پیوستار قطبش‌پذیر رسانا (CPCM) در نظر گرفته‌شدند. بر اساس این مدل مولکول حل‌شونده درون حفره‌ای احاطه شده توسط حلال به عنوان یک محیط پیوسته با ثابت دی‌الکتریک معین در نظر گرفته شده‌است [۱۴]. علاوه بر این آنالیزهای فرکانس‌های ارتعاشی نشان می‌دهد که ساختارهای بهینه سازی

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

شده‌ی تمامی بازدارنده‌ها در نقاط ثابت مربوط به کمینه‌های موضعی فاقد فرکانس‌های موهومی هستند.

۲ـ۲ـ معرفی مولکول‌ها

در این تحقیق برخی مشتقات مختلف آنیلین به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلی انتخاب شدند. استخلاف‌های به‌کار رفته بر روی آنیلین شامل هالیدها (به‌جز ید)، الکیل‌ها (شامل متیل، ایزوپروپیل و ترشیوبوتیل) و هم‌چنین استخلاف‌های با توانایی الکترون دهندگی متفاوت دیگر شامل گروه‌های OH، SH، NH_2، OCH_3 و NO_2 می‌باشند (شکل ۱).



$$X= H, NH_2, OH, SH, OCH_3, F, Cl, Br, CH_3, CH(Me)_2, C(Me)_3, NO_2$$

$$Y= H, NH_2, OH, SH, OCH_3$$

شکل ۱- شمای ترکیبات آنیلینی مطالعه شده در این تحقیق

۲ـ۳ـ پارامترها و معادلات مربوطه

میزان بازدارندگی ترکیبات بر اساس پارامترهای شیمی کوانتومی مانند E_{HOMO}، E_{LUMO} و اختلاف انرژی آن‌ها (ΔE)، ممان دوقطبی (μ)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی کل (η)، کسر الکترون‌های انتقال یافته از بازدارنده به فلز (ΔN) و هم‌چنین مقادیر تئوری تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد ($\Delta G°$) و پتانسیل کاهشی استاندارد ($E°$) مطالعه شد.

۲ـ۳ـ۱ـ اوربیتال‌های مولکولی مرزی و ممان دوقطبی

اوربیتال‌های مرزی (بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده – HOMO) و (پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده – LUMO) گونه‌های شیمیایی در تعریف واکنش‌پذیری بسیار مهم هستند. راندمان بازدارندگی خوردگی و E_{HOMO} که اغلب با توانایی الکترون‌دهندگی مولکول مرتبط است ارتباط مستقیمی دارد. جذب یک بازدارنده روی سطح فلز می‌تواند براساس برهم‌کنش‌های دهنده – گیرنده بین الکترون‌های π مثلاً یک ترکیب هتروسیکلی و اوربیتال‌های d خالی اتم‌های سطح فلز رخ دهد [۱۵]. مقدار بالای E_{HOMO} به احتمال زیاد تمایل مولکول برای دادن الکترون به اوربیتال مولکولی خالی پذیرنده و درنتیجه افزایش راندمان بازدارندگی را نشان می‌دهد [۱۶]. مقدار کم‌تر E_{LUMO} نشان‌دهنده محتمل‌تر بودن این است که مولکول پذیرای الکترون‌ها خواهد بود. از سوی دیگر مقادیر پایین‌تر اختلاف انرژی این دو اربیتال ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)، با

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

عث کاهش انرژی مورد نیاز برای حذف یک الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده برای انتقال به اوربیتال‌های d اشغال‌نشده فلز و لذا افزایش راندمان بازدارندگی خوبی می‌گردد [۱۷]. برطبق قضیه DFT–کوپمن [۱۸]، پتانسیل یونش (I) می‌تواند به صورت منفی انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ($I = - E_{HOMO}$) و الکترون‌خواهی (A) به‌صورت منفی انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ($A = - E_{LUMO}$)، تعریف شود.

با کاهش ممان دوقطبی بازدارنده‌ها (μ) افزایش راندمان بازدارندگی گزارش شده است [۱۹]. تانگ و همکاران [۲۰]، دریافتند که جذب فیزیکی از برهم‌کنش الکترواستاتیک بین مراکز مولکولی باردار و سطح فلزی باردار حاصل می‌شود و برهم‌کنش دوقطبی مولکول و سطح فلز را موجب می‌شود.

۲ـ۳ـ۲ـ الکترونگاتیوی و پتانسیل شیمیایی الکترونی

نظریه تابعیت چگالی (DFT) در ارائه بینش و آگاهی نسبت به واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری شیمیایی از نظر خواص مولکولی هم‌چون الکترونگاتیوی (χ) و پتانسیل شیمیایی (μ) موفق بوده‌است [۲۱].برای یک سیستم N الکترونی با انرژی الکترونی کل (E) و پتانسیل خارجی v(r)؛ پتانسیل شیمیایی که منفی الکترونگاتیوی نیز هست، به صورت مشتق اول E برحسب N در v(r) ثابت تعریف شده است (معادله ۱) [۲۲]:

$$\chi = -\mu = -(\partial E/\partial N)_{V(r)} \quad \text{(معادله ۱)}$$

و با توجه به کار پیشین ایکوفسکی و مارگراف [۲۳]، معادلات ۳ و ۴ را نیز می‌توانیم داشته باشیم:

$$\chi = - (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2 \quad \text{(معادله ۲)}$$

$$\chi = - \mu = (I + A)/2 \quad \text{(معادله ۳)}$$

الکترونگاتیوی را می‌توان به تمایل یک اتم، گروه و یا مولکول برای کشیدن الکترون‌های پیوندی به سمت خود تعریف کرد و به روش‌های مختلفی بیان می‌شود، در این تحقیق ما الکترونگاتیوی را طبق معادله ۲ محاسبه و بر حسب eV گزارش می‌کنیم.

۲ـ۳ـ۳ـ سختی، نرمی و کسر الکترون‌های انتقال‌یافته

سختی یک مولکول یا سیستم الکترونی (η) عکس نرمی آن (σ) و به‌صورت معادله ۴ تعریف می‌شود [۲۴ و ۲۵]:

$$\eta = 1/\sigma = \tfrac{1}{2}(\partial\mu/\partial N)_{V(r)} \quad \text{(معادله ۴)}$$

هرچه در یک مولکول فاصله میان انرژی اربیتال‌های HOMO و LUMO بیشتر باشد آن مولکول انعطاف پذیری ابر الکترونی کمتری داشته و سخت‌تر است و در عوض هرچه این فاصله کمتر باشد انعطاف پذیری بیشتر بوده و مولکول نرم‌تر است. پیرو قضیه جاناک [۲۶] و باتوجه به مدل حالت ظرفیت سهمی [۲۷]، سختی می‌تواند برحسب انرژی‌های HOMO و LUMO به‌صورت معادله ۵ نیز تقریب زده شود. در این تحقیق نیز از این روش محاسبه استفاده شده و بنابراین سختی بر حسب eV بیان می‌شود.

$$\eta = (I - A)/2 \quad \text{(معادله ۵)}$$

برطبق رابطه پیرسون [۲۸]، کسر الکترون‌های انتقال یافته از مولکول بازدارنده به سطح فلزی (ΔN) به عنوان یک کمیت نسبی و بدون دیمانسیون برای پیش‌گویی نظری و برآورد میزان خاصیت بازدارندگی از خوردگی فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کمیت از معادله ۶ به‌دست می‌آید:

$$\Delta N = (\chi_M - \chi_{inh})/[2(\eta_M - \eta_{inh})] \quad \text{(معادله ۶)}$$

در معادله فوق χ_M و χ_{inh} به ترتیب نشانگر الکترونگاتیوی مطلق فلز و مولکول بازدارنده، و η_M و η_{inh} به ترتیب نشانگر سختی مطلق فلز و مولکول بازدارنده می‌باشند. بنابراین برای واکنش دو سیستم با الکترونگاتیوی‌های مختلف (به عنوان مثال برای یک سطح فلزی و یک مولکول بازدارنده) جریان

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

الکترونی از مولکول با الکترونگاتیوی کمتر (مولکول بازدارنده) به سمت مقدار بالاتر (سطح فلزی)، وجود خواهد داشت. به منظور محاسبه انتقال الکترون‌ها بین آهن و مولکول بازدارنده، یک مقدار نظری (χ_{Fe}= 7.0 eV) برای الکترونگاتیوی[۲۹] و η_{Fe} = 0 برای سختی کل توده آهن استفاده می‌شود، لازم به ذکر است که برای یک توده فلز I = A می‌باشد.

۲ـ۳ـ٤ـ بررسی و تفسیر میزان بازدارندگی براساس پارامتر E°

ما در این تحقیق علاوه بر پارامتر ΔN، از پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده یعنی تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) و پتانسیل احیایی استاندارد (E°) نیز برای بررسی میزان بازدارندگی خوردگی این ترکیبات بهره گرفته‌ایم. اگر واکنش احیای گونه بازدارنده را به صورت معادله ۷ در نظر بگیریم:

$$Inhibitor + e^{-} \rightarrow Inhibitor^{-} \quad \Delta G^{\circ} = -FE^{\circ} \quad \text{(معادله ۷)}$$

در معادله فوق F ثابت فاراده (F= ۹۶۴۸۵ C) می‌باشد، با توجه به واکنش هرچه مقدار ΔG° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) و یا مقدار E° کاهشی منفی‌تر باشد، در این شرایط گونه بازدارنده به‌جای احیا تمایل بیشتری برای اکسید شدن دارد. در این شرایط راندمان بازدارندگی خوردگی ترکیبات بازدارنده بالاتر و در نتیجه فلز احیاء شده و از خوردگی جلوگیری می‌شود. لازم به ذکر است برای نزدیک‌تر شدن مقادیر E° حاصل از محاسبات به مقادیر E°_{redox} این ترکیبات در حالت تجربی، مقدار E° محاسباتی را از مقدار پتانسیل ردوکس محاسباتی الکترود هیدروژن استاندارد (V E°_{SHE} = ۴/۴۴)، کم می‌کنیم.

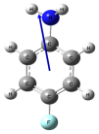
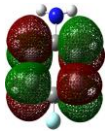
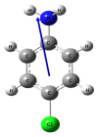
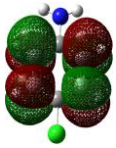
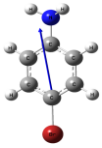
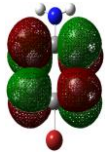
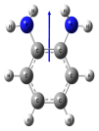
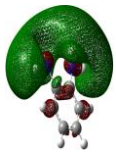
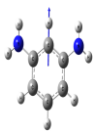
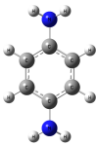
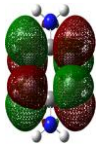
۳ـ نتایج و بحث

ساختارهای بهینه‌سازی شده به همراه بردارهای ممان دوقطبی و شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای تمام مشتقات مختلف آنیلین تعیین گردیده که در این بین به‌جهت اختصار شکل ۲ تنها مشتقات آنیلینی دارای گروه‌های هالیدی (موقعیت پارا) و آمینی را نمایش می‌دهد. شکل اوربیتال‌های HOMO مشتقات مختلف آنیلین نشان می‌دهد که این بازدارنده‌ها غنی از الکترون هستند و قادر به اهدای الکترون‌ها به سطح فلز می‌باشند، لذا توانایی ترکیبات را برای بازدارندگی از خوردگی فلز توسط تشکیل یک لایه‌ی بازدارنده افزایش می‌دهد.

۳ـ۱ـ بررسی و تفسیر میزان بازدارندگی براساس پارامتر ΔE

برای انواع استخلاف‌ها در فازهای گازی و آبی، انرژی‌های اوربیتالی HOMO، LUMO و اختلاف انرژی HOMO-LUMO (ΔE) و همچنین بزرگی ممان دوقطبی (μ) در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است. همان‌طور که قبلا اشاره کردیم، E_{HOMO} یک توصیف‌کننده شیمی کوانتومی است و معمولاً به توانایی الکترون‌دهندگی مولکول مربوط است. در این‌جا با تغییر گروه‌های الکترون دهنده و یا الکترون کشنده هم ظرفیت متصل به حلقه‌ی آنیلین اثر مزومری بر انرژی اربیتال‌ها و ممان دوقطبی مولکول‌ها مطالعه شده است. چنانچه سطح انرژی اوربیتال‌های دهنده و گیرنده نزدیک به هم بوده و دارای تقارن یکسان باشند مقدار بالای E_{HOMO} تمایل انتقال الکترون به اوربیتال مولکولی خالی مولکول پذیرنده مناسب را نشان می‌دهد. بنابراین افزایش مقادیر E_{HOMO} جذب بازدارنده را تسهیل کرده و درنتیجه راندمان بازدارندگی را افزایش می‌دهد.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

Sub	Optimized structure	HOMO	LUMO
F			
Cl			
Br			
NH_2 (o)			
NH_2 (m)			
NH_2 (p)			

شکل ۲- . ساختارهای بهینه به همراه بردارهای ممان دوقطبی و شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای استخلاف‌های هالیدی موقعیت پارا و استخلاف‌های NH_2 موقعیت‌های مختلف ارتو، متا و پارا در آنیلین

جدول ۱. انرژی‌های اوربیتالی HOMO، LUMO، اختلاف انرژی (ΔE) و مقادیر ممان‌های دوقطبی (μ) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز گازی.

استخلاف	موقعیت	$-E_{HOMO}$(eV)	$-E_{LUMO}$(eV)	ΔE(eV)	μ(D)
H	------	5.7824	0.3659	5.4165	۱.۵۹۰۳
F	Para	5.8716	0.7330	5.1386	۳.۱۴۲۲
Cl	Para	5.9056	0.7494	5.1562	۳.۴۴۱۰
Br	Para	5.9026	0.7619	5.1407	۳.۴۹۴۸
NO_2	Para	6.6379	2.4748	4.1631	۷.۴۸۴۷
i-Pro	Para	5.6030	0.3404	5.2626	۱.۳۶۵۶
t-Bu	Para	5.5998	0.3507	5.2491	۱.۳۵۹۸
Me	Ortho	5.6947	0.4010	5.2937	۱.۶۵۶۴
	Meta	5.6909	0.3507	5.3402	۱.۴۲۴۷
	Para	5.5886	0.3472	5.2414	۱.۲۹۱۹

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

ادامه جدول ۱. انرژی‌های اوربیتالی HOMO، LUMO، اختلاف انرژی (ΔE) و مقادیر ممان‌های دوقطبی (μ) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز گازی.

استخلاف	موقعیت	-E_{HOMO}(eV)	-E_{LUMO}(eV)	ΔE(eV)	μ(D)
OH	Ortho	5.5530	0.4255	5.1275	۱.۲۲۳۲
	Meta	5.7560	0.3755	5.3805	۱.۲۶۸۰
	Para	5.4150	0.5085	4.9065	۲.۱۲۷۴
SH	Ortho	5.8975	0.8381	5.0594	۲.۰۲۴۵
	Meta	5.8142	0.5110	5.3032	۱.۸۲۷۴
	Para	5.3519	0.0337	5.3182	۳.۰۴۴۳
NH_2	Ortho	5.4509	0.3864	5.0645	۱.۲۱۸۶
	Meta	5.4283	0.3518	5.0765	۱.۱۴۶۰
	Para	5.0365	0.3466	4.6899	۰.۰۰۲۸
OCH_3	Ortho	5.4409	0.2786	5.1623	۱.۵۸۱۴
	Meta	5.7048	0.3074	5.3974	۰.۹۹۲۶
	Para	5.3244	0.4084	4.9160	۱.۷۴۰۲

بنابراین توانایی اتصال بازدارنده به سطح فلز، با افزایش E_{HOMO} و کاهش E_{LUMO} بازدارنده‌ها، افزایش می‌یابد. اختلاف انرژی ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) یک پارامتر مهم برای بررسی میزان بازدارندگی است. این پارامتر تابعی از واکنش‌پذیری مولکول بازدارنده به سمت جذب روی سطح فلز است. مقدار کم‌تر پارامتر ΔE به معنای واکنش‌پذیری بیش‌تر و راندمان بازدارندگی بالاتر ترکیبات آلی بازدارنده است. البته باید توجه داشت که نمی‌توان تنها با در نظر گرفتن انرژی اربیتال‌های فوق و فاصله‌ی بین آن‌ها قضاوت کرد و سایر پارامترها هم باید در نظر گرفته شود. به عنوان مثال اتصال گروه الکترون کشنده NO2 به آنیلین با وجود آن‌که باعث کاهش قابل توجه ΔE شده لیکن قطبیت مولکول به شدت افزایش یافته و باعث الکترون کشندگی زیاد آن شده است و لذا نمی‌تواند بازدارنده مناسبی برای خوردگی باشد. به همین دلیل در ادامه دیگر پارامترهای محاسباتی که پیش‌بینی صحیح‌تری از خاصیت بازدارندگی دارند را مورد بحث قرار می‌دهیم. لیکن تا اندازه‌ای می‌توان گفت که در اکثر موارد تغییرات فاصله‌ی انرژی ΔE می‌تواند نشان دهنده مقدار انرژی جذب باشد که مقدار کم آن به معنی جذب بیشتر و راندمان بالاتر است.

جدول ۲- انرژی‌های اوربیتالی HOMO، LUMO، اختلاف انرژی (ΔE) و مقادیر ممان‌های دوقطبی (μ) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز آبی

استخلاف	موقعیت	-E_{HOMO}(eV)	-E_{LUMO}(eV)	ΔE(eV)	μ(D)
H	------	5.9160	0.5300	5.3860	۲.۰۹۶۷
F	Para	5.9252	0.7929	5.1323	۴.۰۵۱۷
Cl	Para	5.9481	0.7962	5.1519	۴.۵۰۸۰
Br	Para	5.9448	0.8030	5.1418	۴.۵۷۳۷
NO_2	Para	6.3941	2.7676	3.6265	۱۱.۱۸۸۴
i-Pro	Para	5.7486	0.4876	5.2610	۱.۶۹۰۹
t-Bu	Para	5.7465	0.4555	5.2910	۱.۶۷۷۳
Me	Ortho	5.8425	0.4122	5.4303	۲.۲۶۸۷
	Meta	5.8591	0.4993	5.3598	۱.۹۶۷۳
	Para	5.7399	0.5182	5.2217	۱.۶۵۵۶

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

ادامه جدول ۲- انرژی‌های اوربیتالی HOMO، LUMO، اختلاف انرژی (ΔE) و مقادیر ممان‌های دوقطبی (μ) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز آبی

استخلاف	موقعیت	$-E_{HOMO}$(eV)	$-E_{LUMO}$(eV)	ΔE(eV)	μ(D)
OH	Ortho	5.7535	0.4239	5.3296	۱.۶۶۷۳
	Meta	5.8937	0.4168	5.4769	۱.۶۸۲۸
	Para	5.5666	0.6443	4.9223	۲.۸۰۳۱
SH	Ortho	6.0001	0.8408	5.1593	۳.۰۴۵۱
	Meta	5.9195	0.6299	5.2896	۲.۳۳۴۹
	Para	6.0186	0.6868	5.3318	۳.۹۵۷۶
NH_2	Ortho	5.5807	0.3409	5.2398	۱.۷۸۰۴
	Meta	5.6387	0.3053	5.3334	۱.۵۴۳۴
	Para	5.2436	0.5398	4.7038	۰.۰۰۰۴
OCH_3	Ortho	5.6752	0.3295	5.3457	۲.۰۵۹۶
	Meta	5.8956	0.4244	5.4712	۱.۳۷۶۲
	Para	5.5152	0.6043	4.9109	۲.۴۱۴۵

برطبق مقادیر ΔE در جدول‌های ۱ و ۲، رتبه‌بندی میزان بازدارندگی در فازهای گازی و آبی براساس ΔE به‌صورت زیر است:

para (فاز گازی): $NO_2 > NH_2 > OH > OCH_3 >$ آنیلین > SH > آلکیل‌ها > هالوژن‌ها

para (فاز آبی): $NO_2 > NH_2 > OCH_3 > OH >$ آنیلین > SH > آلکیل‌ها > هالوژن‌ها

meta (فاز گازی): $NH_2 > SH > OH > OCH_3$

meta (فاز آبی): $SH > NH_2 > OCH_3 > OH$

ortho (فاز گازی): $NH_2 \approx SH > OH > OCH_3$

ortho (فاز آبی): $SH > NH_2 > OH > OCH_3$

همان‌طور که از رتبه‌بندی‌های بالا مشاهده می‌شود، در هر سه موقعیت اورتو، متا و پارا استخلاف‌های NH_2، OH، OCH_3 و همچنین SH (به‌جز در موقعیت پارا) روی آنیلین، بیش‌ترین میزان بازدارندگی را براساس این پارامتر نشان می‌دهند، به همین علت به بررسی کامل آن‌ها در هر سه موقعیت پرداخته‌ایم. لازم به ذکر است که در مورد استخلاف NO_2 به علت پایین بودن مقدار E_{LUMO} آن که نشان‌دهنده تمایل مولکول برای پذیرش الکترون بوده و در بازدارندگی اثر منفی دارد، مقدار ΔE کاهش یافته است. این موضوع در مقایسه‌های بعدی توسط پارامترهای ΔN و E° که براساس دیگر پارامترهای شیمی کوانتومی و ترمودینامیکی محاسبه می‌شوند، مشاهده نمی‌شود و بنابراین استخلاف NO_2 از بهترین استخلاف‌ها نبوده و در موقعیت‌های اورتو و متا مورد مطالعه و مقایسه قرار نمی‌گیرد.

همچنین در مورد مقایسه ترکیبات با استخلاف یکسان (فقط در مورد چهار استخلاف برتر)، در سه موقعیت اورتو، متا و پارا رتبه‌بندی میزان بازدارندگی فازهای گازی و آبی براساس ΔE برای استخلاف‌های NH_2، OH و OCH_3 به‌صورت para > ortho > meta بوده اما این رتبه‌بندی برای استخلاف SH به‌صورت ortho > meta > para می‌باشد. بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، به جز استخلاف SH در سه استخلاف دیگر، موقعیت پارا دارای کم‌ترین مقدار ΔE و درنتیجه دارای بیش‌ترین اثر بازدارندگی می‌باشد.

۳ـ۲ـ بررسی و تفسیر میزان بازدارندگی براساس پارامتر ΔN

پارامترهای شیمی کوانتومی دیگر همچون الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η)، کسر الکترون‌های انتقال یافته از بازدارنده به فلز (ΔN) و پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° و E°) محاسبه شده برای فازهای گازی و آبی در جداول ۳ و ۴ نشان داده شده است.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

جدول ۳. الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η) و کسر الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده (ΔG° و E°) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز گازی.

استخلاف	موقعیت	χ(eV)	η(eV)	ΔN	ΔG°(kJ/mol)	E°(V)	E°(V/SHE)
H	------	3.0741	2.7082	0.7248	- 726.7684	7.5324	۳.۰۹۲۴
F	Para	3.3023	2.5693	0.7195	- 731.5813	7.5823	۳.۱۴۲۳
Cl	Para	3.3275	2.5781	0.7122	- 727.1336	7.5362	۳.۰۹۶۲
Br	Para	3.3322	2.5703	0.7134	- 724.1193	7.5049	۳.۰۶۴۹
NO_2	Para	4.5563	2.0815	0.5870	- 802.5520	8.3178	۳.۸۷۷۸
i-Pro	Para	2.9717	2.6313	0.7654	- 691.9921	7.1719	۲.۷۳۱۹
t-Bu	Para	2.9752	2.6245	0.7667	- 689.1174	7.1422	۲.۷۰۲۲
Me	Ortho	3.0478	2.6468	0.7465	- 709.5430	7.3538	۲.۹۱۳۸
	Meta	3.0208	2.6701	0.7451	- 712.6068	7.3856	۲.۹۴۵۶
	Para	2.9679	2.6207	0.7692	- 698.8784	7.2433	۲.۸۰۳۳
OH	Ortho	2.9892	2.5637	0.7822	- 699.7054	7.2519	۲.۸۱۱۹
	Meta	3.0657	2.6902	0.7312	- 719.5616	7.4577	۳.۰۱۷۷
	Para	2.9617	2.4532	0.8230	- 682.8973	7.0777	۲.۶۳۷۷
SH	Ortho	3.3678	2.5297	0.7179	- 714.4400	7.4046	۲.۹۶۴۶
	Meta	3.1626	2.6516	0.7236	- 720.9200	7.4718	۳.۰۳۱۸
	Para	2.6928	2.6591	0.8098	- 685.7722	7.1075	۲.۶۶۷۵
NH_2	Ortho	2.9186	2.5322	0.8059	- 676.213	7.0084	۲.۵۶۸۴
	Meta	2.8900	2.5382	0.8096	- 673.9184	6.9846	۲.۵۴۴۶
	Para	2.6915	2.3449	0.9186	- 629.8452	6.5278	۲.۰۸۷۸
OCH_3	Ortho	2.8597	2.5811	0.8020	- 680.6480	7.0544	۲.۶۱۴۴
	Meta	3.0061	2.6987	0.7399	- 706.4500	7.3218	۲.۸۸۱۸
	Para	2.8664	2.4580	0.8408	- 664.9320	6.8915	۲.۴۵۱۵

جدول ٤. الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η)، کسر الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده (ΔG° و E°) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز آبی نتایج حاصل از آنالیز منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی

استخلاف	موقعیت	χ(eV)	η(eV)	ΔN	ΔG°(kJ/mol)	E°(V)	E°(V/SHE)
H	------	3.2230	2.6930	0.7012	- 530.3383	5.4965	۱.۰۵۶۵
F	Para	3.3590	2.5661	0.7094	- 530.3227	5.4964	۱.۰۵۶۴
Cl	Para	3.3721	2.5759	0.7042	- 533.9141	5.5336	۱.۰۹۳۶
Br	Para	3.3739	2.5709	0.7052	- 534.2007	5.5366	۱.۰۹۶۶
NO_2	Para	4.5808	1.8132	0.6671	- 593.0154	6.1461	۱.۷۰۶۱
i-Pro	Para	3.1181	2.6305	0.7378	- 514.4517	5.3319	۰.۸۹۱۹
t-Bu	Para	3.1010	2.6455	0.7369	- 512.2652	5.3092	۰.۸۶۹۲
Me	Ortho	3.1273	2.7151	0.7131	- 522.7982	5.4184	۰.۹۷۸۴
	Meta	3.1792	2.6799	0.7128	- 526.1062	5.4527	۱.۰۱۲۷
	Para	3.1290	2.6108	0.7413	- 512.5538	5.3122	۰.۸۷۲۲
OH	Ortho	3.0887	2.6648	0.7338	- 514.5412	5.3328	۰.۸۹۲۸
	Meta	3.1552	2.7384	0.7020	- 530.2702	5.4958	۱.۰۵۵۸
	Para	3.1054	2.4611	0.7912	- 495.0210	5.1305	۰.۶۹۰۵

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

ادامه جدول ٤. الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η)، کسر الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده (ΔG^{o} و E°) برای استخلاف‌های مختلف آنیلین در فاز آبی نتایج حاصل از آنالیز منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی

استخلاف	موقعیت	χ(eV)	η(eV)	ΔN	ΔG°(kJ/mol)	E°(V)	E°(V/SHE)
SH	Ortho	3.4204	2.5796	0.6938	- 536.2800	5.5581	۱.۱۱۸۱
	Meta	3.2747	2.6448	0.7018	- 535.2610	5.5475	۱.۱۰۷۵
	Para	3.3527	2.6659	0.7840	- 503.9292	5.2228	۰.۷۸۲۸
NH_2	Ortho	2.9608	2.6199	0.7708	- 488.2816	5.0606	۰.۶۲۰۶
	Meta	2.9720	2.6667	0.7552	- 497.9143	5.1605	۰.۷۲۰۵
	Para	2.8917	2.3519	0.8734	- 451.0869	4.6751	۰.۲۳۵۱
OCH_3	Ortho	3.0023	2.6728	0.7478	- 506.3740	5.2481	۰.۸۰۸۱
	Meta	3.1600	2.7356	0.7042	- 528.5350	5.4778	۱.۰۳۷۸
	Para	3.0597	2.4554	0.8023	- 491.3740	5.0927	۰.۶۵۲۷

برای واکنش دو سیستم با الکترونگاتیوی‌های مختلف مانند یک سطح فلزی و یک مولکول بازدارنده مکانیسم به گونه‌ای است که جریان الکترونی از مولکول با الکترونگاتیوی کمتر (مولکول بازدارنده) به سمت ماده با الکترونگاتیوی بالاتر (سطح فلزی)، تا زمانی که پتانسیل‌های شیمیایی یکسان باشند، وجود خواهد داشت. بنابراین با توجه به معادله ۶ افزایش مقادیر ΔN به معنای افزایش توانایی الکترون‌دهندگی مولکول بازدارنده و در نتیجه جذب بازدارنده برروی سطح فلز و تشکیل لایه‌ی محافظ به منظور بازدارندگی خوردگی می‌باشد. به عبارت دیگر افزایش در ΔN، افزایش راندمان بازدارندگی را موجب می‌شود.

در نتیجه برطبق مقادیر ΔN در جدول‌های ۳ و ۴، رتبه‌بندی بازدارنده‌ها درهر دو فاز گازی و آبی براساس ΔN برای موقعیت پارا به صورت زیر می‌باشد:

NH_2 > OCH_3 > OH > SH > آلکیل‌ها > آنیلین >

هالوژن‌ها > NO_2

لازم به ذکر است که این رتبه‌بندی برای موقعیت‌های ارتو و متای چهار استخلاف برتر فوق نیز مشاهده می‌گردد.

همان‌طور که از رتبه‌بندی‌های بالا مشاهده می‌شود، در موقعیت پارا استخلاف‌های NH_2، OCH_3، OH و SH روی آنیلین، به ترتیب بیش‌ترین میزان بازدارندگی را براساس این پارامتر نشان می‌دهند، به همین علت به بررسی کامل آن‌ها در هر سه موقعیت پرداخته‌ایم.

در مورد مقایسه سه موقعیت اورتو، متا و پارا در ترکیبات با استخلاف یکسان حاوی گروه‌های OH، OCH_3 و SH در فازهای گازی و آبی براساس ΔN رتبه‌بندی زیر را داریم:

OH, OCH_3: para > ortho > meta

SH: para > meta > ortho

مقایسه استخلاف NH_2 در سه موقعیت برای فازهای گازی و آبی متفاوت با یکدیگر می‌باشد به طوری‌که در فاز گازی روندی مشابه استخلاف SH و در فاز آبی مشابه استخلاف‌های OH و OCH_3 شده است:

NH_2 (فاز گازی): para > meta > ortho

NH_2 (فاز آبی): para > ortho > meta

بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر چهار استخلاف در موقعیت پارا دارای بیش‌ترین مقدار ΔN و درنتیجه دارای بیش‌ترین اثر بازدارندگی می‌باشند. همچنین نتایج مربوط به فاز گازی و آبی توافق نسبتاً خوبی با یکدیگر دارند. در دهه اخیر محققین با مطالعه تجربی اثر بازدارندگی برخی ترکیبات آلی در خوردگی فلزات و انجام همزمان محاسبات کوانتومی و تعیین مقادیر ΔN به مقایسه و تجزیه و تحلیل داده‌ها پرداخته‌اند، نتایج نشان‌گر آنست‌که این روش

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

محاسباتی نظری به نحو مطلوبی قابلیت توضیح و توجیه نتایج تجربی را دارد. [۳۲-۳۰].

۳-۳- بررسی و تفسیر میزان بازدارندگی براساس پارامتر E°

در این تحقیق علاوه بر پارامتر ΔN، از پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده یعنی ΔG° و E° نیز برای بررسی میزان بازدارندگی خوردگی این ترکیبات بهره گرفته‌ایم. برطبق مقادیر E° در جدول‌های ۳ و ۴، رتبه‌بندی میزان بازدارندگی برای استخلاف‌های با موقعیت پارا در فازهای گازی و آبی براساس E° به صورت زیر می‌باشد:

آنیلین و $NH_2 > OCH_3 > OH > SH >$ آلکیل‌ها $> NO_2 >$ هالوژن‌ها

رتبه‌بندی فوق برای چهار استخلاف اول در موقعیت‌های ارتو و متای مشتقات آنیلین نیز مشاهده می‌گردد.

همان‌طور که از رتبه‌بندی بالا مشاهده می‌شود، در هر سه موقعیت اورتو، متا و پارا، استخلاف‌های NH_2، OCH_3، OH و SH روی آنیلین، به ترتیب بیش‌ترین میزان بازدارندگی را براساس این پارامتر نشان می‌دهند، به همین علت به بررسی کامل آن‌ها در هر سه موقعیت پرداخته‌ایم. از طرف دیگر این رتبه بندی‌ها با رتبه‌بندی‌های براساس پارامتر ΔN در توافق خوبی است.

همچنین در مورد مقایسه سه موقعیت اورتو، متا و پارا ترکیبات مختلف در فازهای گازی و آبی براساس E° به جز دو مورد رتبه‌بندی para > ortho > meta مشاهده می‌گردد، لازم به‌ذکر است که این روند برای استخلاف NH_2 در فاز گازی و SH در فاز آبی به‌صورت para > meta > ortho مشاهده شده است.

بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، هرچهار استخلاف در موقعیت پارا دارای کم‌ترین مقدار E° و درنتیجه دارای بیش‌ترین اثر بازدارندگی در هر دو فاز می‌باشند. این رتبه بندی‌ها با رتبه‌بندی‌های براساس پارامتر ΔN در توافق خوبی است. از طرف دیگر همان‌طور که مشاهده می‌شود رتبه-بندی میزان بازدارندگی ایزومرها (به جز در مورد SH) در موقعیت‌های مختلف به صورت ابتدا پارا، سپس اورتو و درنهایت متا می‌باشد که براساس آنچه از این سه استخلاف در شیمی آلی می‌دانیم، این ترتیب منطقی می‌باشد.

۳ ـ ٤ ـ مقایسه راندمان بازدارندگی خوردگی تولوئیدین‌ها و آنیلین با نتایج تجربی

ماهیدا و همکاران در سال ۲۰۱۲ به بررسی تجربی آمین‌های آروماتیک به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی برروی خوردگی روی (Zn) در هیدروکلریک اسید پرداختند [۲]. آن‌ها از بین این ترکیبات، آنیلین، اورتو-تولوئیدین، متا-تولوئیدین و پارا-تولوئیدین را انتخاب کرده و با روش‌های تجربی کاهش وزن و پلاریزاسیون، اثر بازدارندگی این ترکیبات برروی این فلز را مطالعه کردند. پس از انجام آزمایشات در هردو روش مشخص شد که با افزایش غلظت بازدارنده‌ها، راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. همچنین از مطالعات پلاریزاسیون و نمودارهای تافل این ترکیبات مشخص شده که این بازدارنده‌ها از نوع مختلط می‌باشند و شیب هردوی منحنی‌های کاتدی و آندی را تغییر می‌دهند. به عبارت دیگر این بازدارنده‌ها هردوی واکنش‌های آندی و کاتدی را کنترل کرده و بدین طریق از خوردگی فلز جلوگیری می‌کنند. رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی این ترکیبات، با استفاده از روش کاهش وزن در حضور هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال به صورت زیر می‌باشد:

p-toluidine (97%) > o-touidine (85%) > m-toluidine (83%) > aniline (80%)

رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی این ترکیبات، به‌دست آمده از روش پلاریزاسیون (پارامترهای تافل) در حضور هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال نیز همان روند بالا را به صورت زیر نشان می‌دهد:

p-toluidine (98%) > o-touidine (81%) > m-toluidine (77%) > aniline (75%)

حال به مقایسه این رتبه‌بندی‌ها با نتایج و ترتیب به‌دست آمده از پارامترهای ΔN و E° این تحقیق در فاز آبی می‌پردازیم. با توجه به جدول ۴ ترتیب میزان بازدارندگی این ترکیبات در فاز آبی براساس پارامتر ΔN به‌صورت:

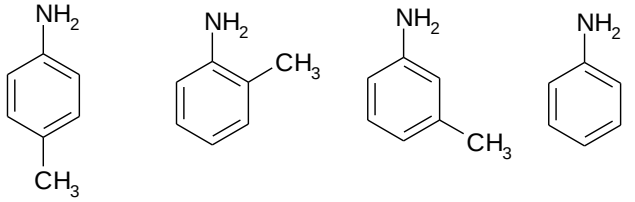
p-toluidine (0.7413) > o-touidine (0.7131) > m-toluidine (0.7128) > aniline (0.7012)

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

و رتبه‌بندی میزان بازدارندگی آن‌ها در فاز آبی براساس پارامتر E° با توجه به جدول ۴ به‌صورت زیر است:

p-toluidine(0.8۷۲۲) □ □-touidine(0.97۸۴) □ □-toluidine(1.0127) > aniline(1.0565)

همان‌طورکه مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات براساس پارامترهای شیمی کوانتومی به‌دست آمده از محاسبات تئوری در این تحقیق با نتایج حاصل از روش‌های تجربی قبلی وجود دارد که تأییدی هم بر کار تجربی انجام گرفته در سال ۲۰۱۲ و هم بر بررسی تئوری انجام گرفته در این مقاله می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۳- رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی تولوئیدین‌ها و آنیلین

این آمین‌های آروماتیک از طریق جذب فیزیکی بر روی سطح فلز، حفاظت از خوردگی را فراهم می‌کنند، به نظر می‌آید که بازدارندگی این ترکیبات از طریق اثر بر هر دو واکنش کاتدی و آندی اتفاق می‌افتد، واکنش آندی ($M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$) که به انحلال فلز منجر می‌شود و واکنش کاتدی (۲□ □ ⁻□۲ + ⁺□۲) که آزاد شدن هیدروژن در محیط اسیدی را نتیجه می‌دهد. همان‌طورکه از نتایج مشهود است، راندمان بازدارندگی بالای این آمین‌های آروماتیک می‌تواند به حضور اتم نیتروژن گروه آمینو (NH_2) نسبت داده شود. اتم نیتروژن در این آمین‌های آروماتیک به‌عنوان مرکز واکنش عمل می‌کند، زیرا دانسیته الکترونی آن بالاتر است. دانسیته الکترونی بالاتر اتم نیتروژن، پروتونه شدن را آسان می‌کند، لذا این آمین‌های آروماتیک پروتونه شده و کاتیون‌های حاصل ممکن است به‌طور مستقیم روی مکان‌های کاتدی فلز جذب شوند و واکنش آزاد شدن هیدروژن (موتور خوردگی) را کاهش داده و از این طریق مانع از خوردگی شده و راندمان بازدارندگی را افزایش دهند. از سوی دیگر این آمین‌های آروماتیک ممکن است روی مکان‌های آندی فلز از طریق الکترون‌های π حلقه‌های آروماتیک و جفت الکترون‌های غیرپیوندی اتم‌های نیتروژن جذب شوند و بدین طریق از انحلال آندی فلز جلوگیری کنند. از این رو بر اساس مکانیسم بالا، این ترکیبات روی سطح فلز در محلول هیدروکلریک اسید رفتار بازدارندگی مختلط نشان می‌دهند.

در مورد ایزومر پارا-تولوئیدین، برطبق نتایج تئوری و تجربی راندمان بازدارندگی بالاتری مشاهده شد. این رفتار ممکن است به‌طور عمده به علت موقعیت گروه متیل باشد که به‌عنوان گروه الکترون‌دهنده عمل می‌کند و دانسیته الکترونی بیشتری برای اتم نیتروژن موجود روی حلقه فراهم می‌کند و بنابراین افزایش دانسیته الکترونی روی اتم نیتروژن، به عمل بازدارندگی قوی‌تر این ترکیب منجر می‌شود. گروه متیل موجود روی ایزومر اورتو و متا، با اتم نیتروژنی که روی سطح فلزی جذب شده است، ممانعت فضایی دارد و این موضوع قدرت بازدارندگی پایین‌تر این مواد در مقایسه با پارا-تولوئیدین را توضیح می‌دهد.

۳ـ۵ـ مقایسه راندمان بازدارندگی خوردگی آنیسیدین‌ها با نتایج تجربی

دسایی و همکاران در سال ۲۰۰۹ به بررسی تجربی اثر بازدارندگی آنیسیدین‌ها روی خوردگی آلومینیوم در محلول هیدروکلریک اسید پرداختند [۳]. آن‌ها از بین این ترکیبات، اورتو، متا و پارا-آنیسیدین را انتخاب کرده و با روش تجربی کاهش وزن و مطالعات پلاریزاسیون، اثر

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

بازدارندگی این ترکیبات برروی فلز را مطالعه کردند. پس از انجام آزمایشات در هردو روش مشخص شد که با افزایش غلظت بازدارنده‌ها، راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. همچنین از مطالعات پلاریزاسیون و نمودارهای تافل این ترکیبات مشخص شده است که این بازدارنده‌ها (به جز پارا-آنیسیدین) اندکی آندی ولی به‌طور قابل توجهی از نوع کاتدی می‌باشند. منحنی پلاریزاسیون پارا-آنیسیدین نشان می‌دهد که این بازدارنده از نوع مختلط می‌باشد و شیب هردوی منحنی‌های آندی و کاتدی را تغییر می‌دهد. به عبارت دیگر هردوی واکنش‌های آندی و کاتدی را کنترل کرده و بدین طریق از خوردگی فلز جلوگیری می‌کند. رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی این ترکیبات، به‌دست آمده از روش کاهش وزن در حضور هیدروکلریک اسید ۰/۴ مولار به صورت زیر می‌باشد:

p-Anisidine (۹۳٪) □ □-□□□□□□□□□ (۸۴٪) □ □-Anisidine (76%)

و رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی این ترکیبات، به‌دست آمده از روش پلاریزاسیون (پارامترهای تافل) در حضور هیدروکلریک اسید ۰/۴ مولار به صورت زیر می‌باشد:

p-Anisidine (93%) > o-Anisidine (90%) > m-Anisidine (83%)

همان‌طورکه مشاهده می‌شود، توافق خوبی در مقدار راندمان بازدارندگی محاسبه شده با استفاده از تکنیک پلاریزاسیون و داده‌های کاهش وزن وجود دارد (شکل ۴).

حال به مقایسه این رتبه‌بندی‌ها با نتایج و رتبه‌بندی‌های به‌دست آمده از پارامترهای ΔN و E° در فاز آبی می‌پردازیم. رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات در فاز آبی براساس پارامتر ΔN:

p-Anisidine (۰.۸۰۲۳) □ □-Anisidine (۰.۷۴۷۸) □ □-Anisidine (0.7042)

و رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات در فاز آبی براساس پارامتر E° نیز همانند بالاست:

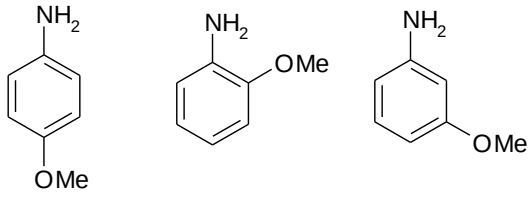
p-Anisidine (0.6527) > o-Anisidine (0.8081) > m-Anisidine (1.0378)

همانطورکه مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات براساس پارامترهای شیمی کوانتومی به‌دست آمده از محاسبات تئوری با نتایج حاصل از روش‌های تجربی وجود دارد، که تأییدی هم بر کار تجربی انجام گرفته در سال ۲۰۰۹ و هم بر بررسی تئوری انجام گرفته در این تحقیق می‌باشد.

در اینجا به بررسی دقیق مکانیزم بازدارندگی خوردگی این ترکیبات می‌پردازیم. می‌توان احتمال داد که، الکترون‌های π غیرمستقر آنیسیدین‌ها که به جذب سطحی قوی روی سطح فلز کمک می‌کنند، راندمان بازدارندگی خوردگی بالای آن‌ها را موجب می‌شود. حضور گروه OCH_3 (به‌عنوان یک گروه الکترون‌دهنده) توسط اثر القایی یا مزومری بر دانسیته الکترونی می‌افزاید. حضور این گروه در ترکیبات، احتمالاً سرعت تشکیل کاتیون آنیلینیوم را در جهت:

p-Anisidine > o-Anisidine > m-Anisidine

افزایش خواهد داد. این موضوع بر نتایج بدست آمده در مطالعه تجربی حاضر استوار است، به این صورت که اورتو و پارا-آنیسیدین بازدارندگی بالاتری نسبت به متا-آنیسیدین دارند. البته مقدار بالاتر راندمان بازدارندگی به‌دست آمده برای اورتو و پارا-آنیسیدین ممکن است به علت حضور اثر مزومری (+M) باشد، که در متا-آنیسیدین غایب است. از طرف دیگر مقدار پایین‌تر راندمان بازدارندگی اورتو-آنیسیدین نسبت به پارا-آنیسیدین ممکن است به حضور پیوند هیدروژنی درون مولکولی و اثرات فضایی در اورتو-آنیسیدین مربوط باشد، که روی جذب سطحی و ظرفیت بازدارندگی آن تأثیر می‌گذارد.



شکل ٤. رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی آنیسیدین‌ها

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

نتیجه‌گیری

استفاده از شیمی محاسباتی به عنوان یک ابزار در طراحی و توسعه بازدارنده‌های خوردگی آلی، تا حد زیادی با توسعه تئوری تابعیت چگالی (DFT) افزایش یافته است. در این مطالعه، برخی مشتقات آنیلین به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلی انتخاب شدند و میزان بازدارندگی این ترکیبات با محاسبات تئوری تابعیت چگالی (DFT) و براساس پارامترهای شیمی کوانتومی مطالعه شد. برای این منظور محاسبات برروی استخلاف‌های مختلف آنیلین با روش DFT/B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱۱++G(d,p) در فاز گازی و آبی، انجام شد. پس از انجام کامل محاسبات، برترین استخلاف برای هر ترکیب در یک موقعیت خاص با بالاترین میزان بازدارندگی براساس پارامترهای ΔE، ΔN و E° شناسایی شد که به ترتیب استخلاف‌های الکترون‌دهنده NH_2، OCH_3، OH و SH به‌خصوص در موقعیت پارا بالاترین میزان راندمان بازدارندگی را نشان دادند. بنابراین مشتقات دارای این استخلاف‌ها به علت وجود اتم‌های N، O و S دارای جفت الکترون‌های آزاد بوده و می‌توانند از این طریق انتقال الکترون به اوربیتال‌های خالی فلز داشته باشند و یا از طریق اثرات القایی یا رزونانس باعث افزایش دانسیته الکترونی استخلاف دیگر (به‌خصوص در موقعیت پارا) شده و از این طریق اثر خود را اعمال کنند. در نتیجه‌ی هریک از این مکانیسم‌ها، بازدارنده روی سطح فلز جذب شده و با تشکیل یک لایه محافظ، مانع از خوردگی آن می‌شود. درنهایت برای تأیید بخشی از محاسبات انجام گرفته به مقایسه آن‌ها با مطالعات تجربی مشابه نیز پرداختیم، که نتایج تئوری و تجربی کاملاً بر یکدیگر منطبق بودند. نتایج این تحقیق می‌تواند به محققین برای انتخاب یک ترکیب بازدارنده خوردگی مناسب بدون انجام آزمایشات تجربی با صرف وقت و هزینه فراوان کمک نماید.

مراجع

[1] Z. Jing-Mao, Li Jun, Corrosion inhibition performance of carbon steel in brine solution containing H_2S and CO_2 by novel Gemini surfactants, Acta Phys. – Chim. Sin, Vol. 28, No. 4, 2012, Pp. 623-629.
[2 M. B. Mahida, H. G. Chaudhari, Aromatic Amines as Corrosion Inhibitors for Zinc in Hydrochloric Acid, J. Chem. Pharm. Res, Vol. 4, No. 12, 2012, Pp. 5195-5201.
[3] P. S. Desai, S. M. Kapopara, Inhibiting effect of anisidines on corrosion of aluminium in hydrochloric acid, Indian J. Chem. Technol, Vol. 16, ۲۰۰۹, Pp. ٤٨٦-٤٩١.
[4] I.B. Obot, E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: experimental and theoretical investigation, J. Environ. Chem. Eng. Vol. 1, 2013, Pp. 431-439.
[5] K.F. Khaled, M.A. Amin, Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitor for copper in 1.0 M HNO3, Corros. Sci, Vol. 51, 2009, Pp. 2098-2106.
[6] J. Vosta, J. Eliasek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, Corros. Sci, Vol. 11, 1971, Pp. 223-229.
[7] M. Abreu-Quijano, et al, Quantum chemical study of 2-mercaptoimidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto-5-methylbenzimidazole and 2-mercapto-5-nitrobenzimidazole as corrosion inhibitors for steel, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 6, 2011, Pp. 3729-3742.
[8] O. Senhaji, et al, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition in normal hydrochloric acid solution by some new phosphonated compounds, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 6, 2011,Pp. 6290-6299.
[9] L. Feng, H. Yang, F. Wang, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated $Ca(OH)_2$ solution, Electrochim. Acta, Vol. 58, 2011, Pp. 427-436.
[10] A. Zarrouk, et al, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors for copper in nitric acid, J. Saudi Chem. Soc, Vol. 18, 2014, Pp. 450-455.
[11] J. Zhang, G. Qiao, S. Hu, Y. Yan, Z. Ren, L. Yu, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups, Corros. Sci, Vol. 53, 2011, Pp. 147-152.
[12] Gaussview 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
[13] M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
[14] A.J. LopesJesus, et al, Hydration of cyclohexylamines: CPCM calculation of hydration gibbs energy of the conformers, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 111, 2007, Pp. ٣٤٣٢-٣٤٣٧.
[15] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, Electrochim. Acta, Vol. 48, 2003, Pp. 2635-40.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

[16] K.F. Khaled, M.A. Amin, Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar nitric acid by piperidines, J. Appl. Electrochem. Vol. 38, 2008, Pp. 1609-1621.
[17] F. Bentis, et al, 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4 dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, Corros. Sci, Vol. 46, 2004, Pp. 2781-2792.
[18] T. Koopmans, Ordering of wave functions and Eigen-energies to the individual electrons of an atom, Physica, Vol. 1, 1933, Pp. 104-113.
[19] G. Gao, C. Liang, Electrochemical and DFT studies of b-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, Electrochim. Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 4554-4559.
[20] Y.M. Tang, W.Z. Yang, X.S. Yin, Y. Liu, R. Wang, J.T. Wang, Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5 M H2SO4, Mater. Chem. Phys, Vol. 116, 2009, Pp. 479-483.
[21] L. H Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, Chemical reactivity of atrazine employing the Fukui function, J. Mex. Chem. Soc, Vol. 55, No. 3, 2011, Pp. 142-147.
[22] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, J. Comp. Chem, Vol. 20, 1999, Pp. 129-154.
[23] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, Electronegativity, J. Am. Chem. Soc, Vol. 83, 1961, Pp. 3547-3551.
[24] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, J. Am. Chem. Soc, Vol. 105, 1983, Pp. 7512-7516.
[25] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 82, 1985, Pp. 6723-6726.
[26] J.F. Janak, Proof that $\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \mathrm{ni}} = \varepsilon$ in density functional theory, Phys. Rev. B, Vol. 18, 1978, Pp. 7165-7168.
[27] L. Szentpaly, Studies on electronegativity equalization: part 1. Consistent diatomic partial charges, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), Vol. 233, 1991, Pp. 71-81.
[28] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, J. Am. Chem. Soc, Vol. 85, 1963, Pp. 3533-3539.
[29] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, Corrosion, Vol. 53, 1997, Pp. 617-622.
[30] Ehsani, Ali, et al. "Electrochemical and quantum chemical investigation of inhibitory of 1, 4-Ph (OX) 2 (Ts) 2 on corrosion of 1005 aluminum alloy in acidic medium." Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20(6), 2014, Pp. 4363-4370.
[31] Ehsani, Ali, et al. "Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1-(4-nitrophenyl)-5-amino-1 H-tetrazole." RSC Advances, Vol. 4(38), 2014, Pp. 20031-20037.
[32] Honarmand, Ebrahim, et al. "Inhibition effect of opuntia stem extract on corrosion of mild steel: a quantum computational assisted electrochemical study to determine the most effective components in inhibition." Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 53(3), 2017, Pp. 560-572.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]