

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: ۱۳۹۹/۰۴/۱۷

چکیده

برخی مشتقات آنیلین به عنوان 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 (به جز ید)، الکیل‌ها (شامل متیل، ایزوپروپیل و ترشیوبوتیل)، OH، SH، NH₂ و OCH₃ و NO₂ 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 بر روی 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 شد پس 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° رتبه‌بندی NH₂ < OCH₃ < OH < SH < آکیل‌ها < آنیلین و هالوژن‌ها < NO₂ 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 به صورت 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.

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

H. Mostaanzadeh^{1*}, J. Attari Qomi², A. Abbasi³

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, isopropyl and ter-butyl), OH, SH, NH₂, OCH₃ and NO₂ 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 NH₂ > OCH₃ > OH > SH > aniline and halides > alkyls > NO₂ 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 chemistry

۱- مقدمه

دانش خوردگی مواد به ویژه فلزات همه صنایع را تحت تاثیر خود قرار داده و مهندسين اين رشته همواره در تلاش هستند تا روش های مناسبی برای رفع مشکل خوردگی تجهیزات فلزی موجود در صنایع بیابند. استفاده از بازدارنده های خوردگی یکی از این روش ها می باشد، بازدارنده ها موادی هستند که با اثر بر روی واکنش های کاتدی و آندی موجب کاهش سرعت خوردگی می شوند. این مواد معمولاً در غلظت های پایین موثرند و عملکرد آنها به صورت تشکیل یک لایه نازک جذبی بر روی سطح فلز یا تشکیل یک فیلم محافظ می باشد [۱]. مهمترین بازدارنده های تجاری مورد استفاده ترکیب های آلی دارای نیتروژن و گوگرد، آلدهیدهای آروماتیک، هتروسیکل ها، نمک های چهارتایی نیتروژن، مرکاپتان ها، تیواترها و تiazول ها می باشند [۲-۳].

بازدارنده های آلی اغلب در محیط های اسیدی کاربرد دارند، میزان تاثیر این مواد به ترکیب شیمیایی، ساختار مولکولی و چگونگی برهم کنش مولکول با سطح فلز وابسته است. برهم کنش بین گروه های عاملی و سطح فلز از طریق جفت الکترون های آزاد هترواتم های نیتروژن، گوگرد و اکسیژن از یک سو و هم چنین فراهم بودن ابرهای الکترونی مربوط به پیوندهای π در ترکیبات آلی از سوی دیگر موجب افزایش خواص بازدارندگی ترکیبات بازدارنده می گردند [۴]. ارزیابی تجربی عملکرد بازدارندگی با روش هایی مانند سنجش کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی و طیف سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام می شود. باین حال، این روش های تجربی پرهزینه و وقت گیر می باشند و اغلب در توضیح مکانیسم بازدارندگی دارای نقص هستند. با پیشرفت دانش سخت افزار و نرم افزار، شبیه سازی کامپیوتری به یک ابزار قدرتمند برای بررسی سیستم های پیچیده (مانند آن هایی که در خوردگی تجربه شده) تبدیل شده است [۵]. از طریق بررسی ساختاری، توزیع الکترونی و جذب مولکول ها روی فلز و سطوح اکسید شده، مکانیسم های بازدارندگی در حال حاضر عمیقاً کشف شده اند. در سال ۱۹۷۱، وستا [۶] روش های 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 تکنیک های مدل سازی مولکولی به منظور ارتباط دادن راندمان بازدارندگی بازدارنده ها با خواص مولکولی آنها ارائه شده است [۷-۹]. توانایی واکنش دهنده گی بازدارنده به طور نزدیکی به اوربیتال های مولکولی (MO) مرزی آنها، شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و دیگر پارامترها همچون اسید/ باز لوئیس سخت و نرم مرتبط شده است [۱۰].

از بین روش های 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 مولکول های بسیار پیچیده با هزینه کم می دهد [۱۱]. در این تحقیق با هدف پی بردن به تاثیر نوع و مکان گروه های عاملی روی حلقه آنیلین بر بازدارندگی ترکیب، تعدادی از مشتقات آنیلینی با قابلیت بازدارندگی خوردگی انتخاب شده و تاثیر تغییر گروه های 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.

۲- روش تحقیق

۲-۱- معرفی نرم افزار، روش و مدل ها

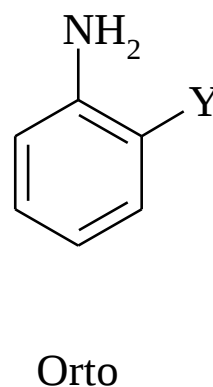
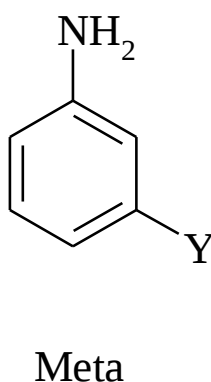
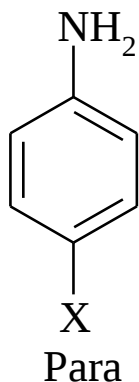
به منظور انجام محاسبات بر روی ترکیبات، ابتدا ساختار مولکول ها به کمک نرم افزار گاوس و یو ۵ طراحی گردید [۱۲] سپس کلیه محاسبات مربوطه با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ انجام یافت [۱۳]. برای تمامی مولکول ها با به کارگیری روش DFT/B3LYP با مجموعه پایه $6-31++G(d,p)$ در فازهای گازی و آبی، بهینه سازی ساختار هندسی و هم چنین محاسبات فرکانس ساختارهای حاصل انجام گرفت. در فاز آبی برهم کنش های حلال - حل شونده با مدل پیوستار قطبش پذیر رسانا (CPCM) در نظر گرفته شدند. بر اساس این مدل مولکول حل شونده درون حفره ای احاطه شده توسط حلال به عنوان یک محیط پیوسته با ثابت دی الکتریک معین در نظر گرفته شده است [۱۴]. علاوه بر این آنالیزهای فرکانس های ارتعاشی نشان می دهد که ساختارهای بهینه سازی

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

به کار رفته بر روی آنیلین شامل هالیدها (به جز ید)، الکیل‌ها (شامل متیل، ایزوپروپیل و ترشیوبوتیل) و همچنین استخلاف‌های با توانایی الکترون دهنده‌گی متفاوت دیگر شامل گروه‌های OH، SH، NH₂، OCH₃ و NO₂ می‌باشند (شکل ۱).

۲-۲- معرفی مولکول‌ها

در این تحقیق برخی مشتقات مختلف آنیلین به عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلی انتخاب شدند. استخلاف‌های



X = H, NH₂, OH, SH, OCH₃, F, Cl, Br, CH₃, CH(Me)₂, C(Me)₃, NO₂

Y = H, NH₂, OH, SH, OCH₃

شکل ۱- شمای ترکیبات آنیلینی مطالعه شده در این تحقیق

۲-۳- 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 (ΔG°) و پتانسیل کاهشی استاندارد (E°) مطالعه شد.

۲-۳-۱- 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 در نتیجه افزایش راندمان بازدارندگی را نشان می‌دهد [۱۶]. مقدار کم تر E_{LUMO} نشان‌دهنده محتمل‌تر بودن این است که مولکول پذیرای الکترون‌ها خواهد بود. از سوی دیگر مقادیر پایین‌تر اختلاف انرژی این دو اوربیتال (ΔE = E_{LUMO} - E_{HOMO})، با

تعریف کرد و به روش‌های مختلفی بیان می‌شود، در این تحقیق ما الکترون‌گاتیوی را طبق معادله ۲ محاسبه و بر حسب eV گزارش می‌کنیم.

۲-۳-۳-۲. سختی، نرمی و کسر الکترون‌های انتقال یافته

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

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

هرچه در یک مولکول فاصله میان انرژی ارییتال‌های 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 به صورت 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 پیش گویی نظری و برآورد میزان خاصیت بازدارندگی از خوردگی فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کمیت از معادله ۶ به دست می‌آید:

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

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

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

۲-۳-۲-۲. 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 بوده است [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

۳- 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 به جهت 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.

۳-۱- 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 قبلاً 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 در نتیجه راندمان بازدارندگی را افزایش می‌دهد.

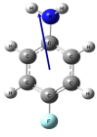
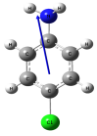
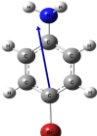
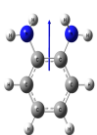
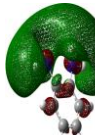
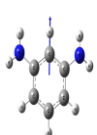
الکترونی از مولکول با الکترون‌گاتیوی کمتر (مولکول بازدارنده) به سمت مقدار بالاتر (سطح فلزی)، وجود خواهد داشت. به منظور محاسبه انتقال الکترون‌ها بین آهن و مولکول بازدارنده، یک مقدار نظری ($\chi_{Fe} = 7.0 \text{ eV}$) برای الکترون‌گاتیوی [۲۹] و $\eta_{Fe} = 0$ برای سختی کل توده آهن استفاده می‌شود، لازم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

۳-۲- 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:



در معادله فوق F ثابت فاراده ($F = 96485 \text{ C}$) می‌باشد، با توجه به واکنش هرچه مقدار ΔG° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) و یا مقدار E° کاهش 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 الکتروکود هیدروژن استاندارد (V) $(E^\circ_{\text{SHE}} = 4/44)$ کم می‌کنیم.

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 NH₂ 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

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

مثال اتصال گروه الکترون کشنده NO₂ به آنیلین با وجود آن که 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.

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

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

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

استخلاف	موقعیت	$-E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$-E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu(\text{D})$
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

E° که براساس دیگر پارامترهای شیمی کوانتومی و ترمودینامیکی محاسبه می‌شوند، مشاهده نمی‌شود و بنابراین استخلاف NO₂ 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 OH، NH₂ و OCH₃ به صورت $\text{para} > \text{ortho} > \text{meta}$ بوده اما این رتبه‌بندی برای استخلاف SH به صورت $\text{ortho} > \text{meta} > \text{para}$ می‌باشد. بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، به جز استخلاف SH در سه استخلاف دیگر، موقعیت پارا دارای کم‌ترین مقدار ΔE و در نتیجه دارای بیش‌ترین اثر بازدارندگی می‌باشد.

۳-۲- 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 (E° و ΔG°) محاسبه شده برای فازهای گازی و آبی در جداول ۳ و ۴ نشان داده شده است.

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

para (فاز گازی): $\text{NO}_2 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCH}_3$

آنیلین $\text{SH} > \text{آلکیل‌ها} > \text{هالوژن‌ها}$

para (فاز آبی): $\text{NO}_2 > \text{NH}_2 > \text{OCH}_3 > \text{OH}$

آنیلین $\text{SH} > \text{آلکیل‌ها} > \text{هالوژن‌ها}$

meta (فاز گازی): $\text{NH}_2 > \text{SH} > \text{OH} > \text{OCH}_3$

meta (فاز آبی): $\text{SH} > \text{NH}_2 > \text{OCH}_3 > \text{OH}$

ortho (فاز گازی): $\text{NH}_2 \approx \text{SH} > \text{OH} > \text{OCH}_3$

ortho (فاز آبی): $\text{SH} > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCH}_3$

همان‌طور که از رتبه‌بندی‌های بالا مشاهده می‌شود، در هر سه موقعیت اورتو، متا و پارا استخلاف‌های NH₂، OH، OCH₃ 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 NO₂ 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

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	$\chi(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	ΔN	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$E^\circ(\text{V})$	$E^\circ(\text{V/SHE})$
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 ۴. 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 امیدانس الکتروشیمیایی

استخلاف	موقعیت	$\chi(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	ΔN	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$E^\circ(\text{V})$	$E^\circ(\text{V/SHE})$
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

ادامه جدول ۴. 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	$\chi(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	ΔN	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$E^\circ(\text{V})$	$E^\circ(\text{V/SHE})$
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

در مورد مقایسه سه موقعیت اورتو، متا و پارا در ترکیبات با استخلاف یکسان حاوی گروه‌های OH، OCH₃ و SH در فازهای گازی و آبی براساس ΔN رتبه‌بندی زیر را داریم:

OH, OCH₃: para > ortho > meta
SH: para > meta > ortho

مقایسه استخلاف NH₂ در سه موقعیت برای فازهای گازی و آبی متفاوت با یکدیگر می‌باشد به طوری که در فاز گازی روندی مشابه استخلاف SH و در فاز آبی مشابه استخلاف‌های OH و OCH₃ شده است:

NH₂ (فاز گازی): para > meta > ortho
NH₂ (فاز آبی): para > ortho > meta

بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر چهار استخلاف در موقعیت پارا دارای بیش‌ترین مقدار ΔN و در نتیجه 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 آنست که این روش

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 بر روی 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 بر طبق مقادیر ΔN در جدول‌های ۳ و ۴، رتبه‌بندی بازدارنده‌ها در هر دو فاز گازی و آبی براساس ΔN برای موقعیت پارا به صورت زیر می‌باشد:

> آنیلین > آلکیل‌ها > NO₂ > هالوژن‌ها
NH₂ > OCH₃ > OH > SH

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 OH، OCH₃، NH₂ 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.

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

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

در این تحقیق علاوه بر پارامتر ΔN ، از پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده یعنی E° و ΔG° 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 $> \text{آلکیل‌ها} > \text{SH} > \text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2$

$\text{NO}_2 > \text{هالوژن‌ها}$

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 OH ، OCH_3 ، NH_2 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 رتبه‌بندی‌ها 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 $\text{meta} > \text{ortho} > \text{para}$ مشاهده می‌گردد، لازم به ذکر است که این روند برای استخلاف NH_2 در فاز گازی و SH در فاز آبی به صورت $\text{ortho} > \text{meta} > \text{para}$ مشاهده شده است.

بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، هرچهار استخلاف در موقعیت پارا دارای کم‌ترین مقدار E° و در نتیجه دارای بیش‌ترین اثر بازدارندگی در هر دو فاز می‌باشند. این رتبه‌بندی‌ها با رتبه‌بندی‌های براساس پارامتر ΔN در توافق خوبی است. از طرف دیگر همان‌طور که مشاهده می‌شود رتبه‌بندی میزان بازدارندگی ایزومرها (به جز در مورد SH) در موقعیت‌های مختلف به صورت ابتدا پارا، سپس اورتو و

در نهایت متا می‌باشد که براساس آنچه از این سه استخلاف در شیمی آلی می‌دانیم، این ترتیب منطقی می‌باشد.

۳-۴ - مقایسه راندمان بازدارندگی خوردگی تولوئیدین‌ها و آنیلین با نتایج تجربی

ماهیدا و همکاران در سال ۲۰۱۲ به بررسی تجربی آمین‌های آروماتیک به عنوان بازدارنده‌های خوردگی بر روی 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 بر روی این فلز را مطالعه کردند. پس از انجام آزمایشات در هر دو 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 هر دو منحنی‌های کاتدی و آنودی را تغییر می‌دهند. به عبارت دیگر این بازدارنده‌ها هر دو واکنش‌های آنودی 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:

$\text{p-toluidine (97\%)} > \text{o-toluidine (85\%)} > \text{m-toluidine (83\%)} > \text{aniline (80\%)}$

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

$\text{p-toluidine (98\%)} > \text{o-toluidine (81\%)} > \text{m-toluidine (77\%)} > \text{aniline (75\%)}$

حال به مقایسه این رتبه‌بندی‌ها با نتایج و ترتیب به دست 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 به صورت:

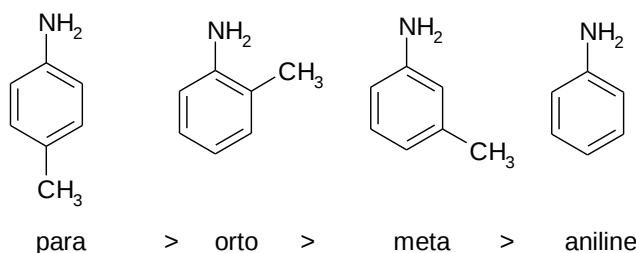
$\text{p-toluidine (0.7413)} > \text{o-toluidine (0.7131)} > \text{m-toluidine (0.7128)} > \text{aniline (0.7012)}$

میزان بازدارندگی این ترکیبات براساس پارامترهای شیمی کوانتومی به دست 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).

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

p-toluidine(0.8۷۲۲) > o-toluidine(0.97۸۴) > toluidine(1.0127) > aniline(1.0565)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین رتبه‌بندی



شکل ۳- رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی تولوئیدین‌ها و آنیلین

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 به طور عمده به علت موقعیت گروه متیل باشد که به عنوان 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.

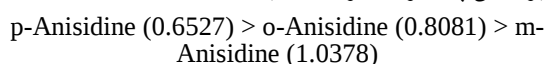
۳-۵- مقایسه راندمان بازدارندگی خوردگی

آنسیدین‌ها با نتایج تجربی

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

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 $(2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)$ که آزاد شدن هیدروژن در محیط اسیدی را نتیجه می‌دهد. همان‌طور که 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 به عنوان 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 به طور 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

براساس پارامتر E° نیز همانند بالاست:



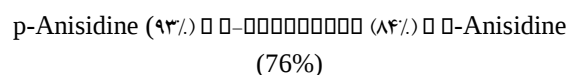
همانطور که مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات براساس پارامترهای شیمی کوانتومی به‌دست آمده از محاسبات تئوری با نتایج حاصل از روش‌های تجربی وجود دارد، که تأییدی هم بر کار تجربی انجام گرفته در سال ۲۰۰۹ و هم بر بررسی تئوری انجام گرفته در این تحقیق می‌باشد.

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:

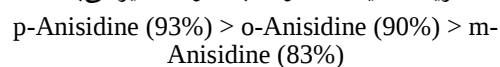


افزایش خواهد داد. این موضوع بر نتایج بدست آمده در مطالعه تجربی حاضر استوار است، به این صورت که اورتو و پارا-آنیسیدین بازدارندگی بالاتری نسبت به متا-آنیسیدین دارند. البته مقدار بالاتر راندمان بازدارندگی به‌دست آمده برای اورتو و پارا-آنیسیدین ممکن است به علت حضور اثر مزومری (+M) باشد، که در متا-آنیسیدین 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.

بازدارندگی این ترکیبات بر روی فلز را مطالعه کردند. پس از انجام آزمایشات در هر دو 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:

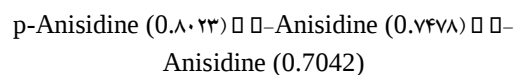


و رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی این ترکیبات، به‌دست آمده از روش پلاریزاسیون (پارامترهای تافل) در حضور هیدروکلریک اسید ۰/۴ مولار به صورت زیر می‌باشد:

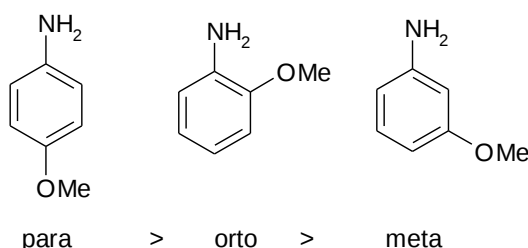


همان‌طور که مشاهده می‌شود، توافق خوبی در مقدار راندمان بازدارندگی محاسبه شده با استفاده از تکنیک پلاریزاسیون و داده‌های کاهش وزن وجود دارد (شکل ۴).

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 :



و رتبه‌بندی میزان بازدارندگی این ترکیبات در فاز آبی



شکل ۴. رتبه‌بندی راندمان بازدارندگی آنیسیدین‌ها

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 به عنوان 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 بر روی استخلاف‌های مختلف آنیلین با روش DFT/B3LYP و مجموعه پایه 6-311++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. ۴۸۶-۴۹۱.
- [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 HNO_3 , *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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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. ۳۴۳۲-۳۴۳۷.
- [15] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochim. Acta*, Vol. 48, 2003, Pp. 2635-40.

- [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 $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ 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.